



Universitatea „Babeș-Bolyai”, Facultatea de Fizică

Cluj-Napoca

Institutul de Cercetări Interdisciplinare în Bio-Nano-Științe

Paula Ildikó Fodor (Riti)

**Efectul adăugării de calciu și magneziu asupra
bioactivității sticlelor silicatică preparate prin căi
diferite de sol-gel**

Rezumat

**Coordonator Științific:
Prof. Dr. Viorica Simon**

2014

Universitatea Babeș-Bolyai, Facultatea de Fizică

**Efectul adăugării de calciu și magneziu asupra
bioactivității sticlelor silicatice preparate prin căi
diferite de sol-gel**

Rezumat

Student doctorand:

Paula Ildikó Fodor (Riti)

Coordonator științific:

Prof. Dr. Viorica Simon

Cluj-Napoca, 2014

*** Cuvinte cheie:** Sol–gel, timp de gelare, silice, sticlă bioactivă, oxizi de pământuri alcaline (CaO, MgO)

Conținut

INTRODUCERE	5
1. Efectul adăugării de calciu și magneziu la sticle bioactive de silice investigat pentru 75SiO ₂ ·25CaO, 64.5SiO ₂ ·21.5CaO·14MgO	6
1.1 Prepararea sticlelor bioactive	6
1.2 Caracterizarea prin analize termice	6
1.3 Caracterizarea structurală prin difracție de raze X	8
1.4 Caracterizarea structurală prin spectroscopie FTIR	8
1.5 Măsurători de suprafață specifică și volum de pori	10
1.6 Studii de bioactivitate	11
1.6.1 Măsurători DRX după imersie în FBS	11
1.6.2 Măsurători FTIR după imersie în FBS	13
1.6.3 Măsurători SEM/ EDX după imersie în FBS	13
1.7 Concluzii	15
2. Efectul adăugării de calciu și magneziu la sticle bioactive de silice investigat pentru 70SiO ₂ ·30CaO, 70SiO ₂ ·20CaO·10MgO, 70SiO ₂ ·15CaO·15MgO, 70SiO ₂ ·10CaO·20MgO și 70SiO ₂ ·30MgO	16
2.1 Prepararea sticlelor bioactive	16
2.2 Caracterizarea prin analize termice	17
2.3 Caracterizarea structurală prin difracție de raze X.....	20
2.4 Caracterizarea structurală prin spectroscopie FTIR	20
2.5 Măsurători de suprafață specifică și volum de pori	21
2.6 Măsurători TG a sticlelor de silicat de calciu și silicat de magneziu tratate termic	22
2.7 Măsurători DRX a sticlelor de silicat de calciu și silicat de magneziu tratate termic	24
2.8 Măsurători SSA a sticlelor de silicat de calciu și silicat de magneziu tratate termic	26
2.9 Măsurători FTIR a sticlelor de silicat de calciu și silicat de magneziu tratate termic	27
2.10 Studii de bioactivitate	29
2.10.1 Măsurători DRX după imersie în FBS	30
2.10.2 Măsurători FTIR după imersie în FBS	31
2.10.3 Măsurători SEM/ EDX după imersie în FBS	32
2.11 Concluzii	34
CONCLUZII GENERALE.....	36
REFERINȚE ALESE	37
MULȚUMIRI	39

INTRODUCERE

Scopul tezei a fost de a sintetiza sticle bioactive de silice modificate cu oxid de calciu și oxid de magneziu preparată prin metoda sol-gel catalizată acid și prin gelare rapidă, și de a caracteriza probele obținute privind structura lor, morfologia și textura, și în cele din urmă de a studia bioactivitatea acestora.

Atât metoda sol-gel catalizată acid cât și cea cu adăugare de bază asigură mod accesibil de a obține noi materiale noi bioactive [1] care pot fi utilizate pentru reparări osoase sau regenerare [2]. Capacitatea acestor materiale de a forma o legătură cu un țesut viu este numită bioactivitate [3], capacitate ce se dovedește prin dezvoltarea unui strat de apatită biologică atunci când aceste materiale sunt imersate în soluții fiziologice [3, 4].

Magneziul este un element important în familia sticlelor bioactive, deoarece este implicat în peste 300 de reacții chimice și poate activa fagocitoza și de a reglementa transportul calciului activ [5]. Prin urmare ionii de magneziu joacă un rol important în schimbările calitative ale matricei osoase, determinând fragilitatea oaselor și, pe de altă parte, reducerea magneziului afectează toate etapele metabolismului osos, cauzând încetarea creșterii oaselor [6, 7].

Metoda sol-gel [8] este o tehnică de sinteză chimică și este determinată ca fiind formarea unei rețele oxide prin policondensarea reactanților unui precursor molecular într-un lichid care permite obținerea de materiale amorfe și policristaline, cu proprietăți specifice, cum ar fi uniformitate, calitate înaltă de puritate și suprafață mare [9]. Procesul prin gelare rapidă a fost dezvoltat [10] pentru a obține geluri în timp scurt prin ajustarea pH-ului solului catalizat acid cu hidroxid de amoniu diluat, la temperatura camerei, care reduce timpul de gelare de la câteva zile până la câteva minute.

Teza este structurată pe trei capitole, urmată de concluzii generale, lista de lucrări științifice și lista de conferințe internaționale. Primul capitol prezintă aspectul literaturii sticlelor bioactive, descrie rolul magneziului în sticlele preparate și include, de asemenea informații generale despre modurile de sinteză sol-gel catalizat acid și prin gelare rapidă și testarea bioactivității. Al doilea capitol conține descrierea tehnicilor de caracterizare utilizate pentru analiza sticlelor. Al treilea capitol este partea principală a acestei lucrări de cercetare și descrie rezultatele experimentale obținute și discuțiile acestora.

1. Efectul adăugării de calciu și magneziu la sticle bioactive de silice investigat pentru 75SiO₂·25CaO, 64.5SiO₂·21.5CaO·14MgO

1.1 Prepararea sticlelor bioactive

Compozițiile sticlelor preparate în % molare sunt: SiO₂ pur, 100·SiO₂ (denumit în continuare ca Si_A) sintetizat urmând cataliza acidă, și Si_Q preparată rapid cu ajutorul metodei sol-gel catalizat acid cu adăugare de bază, 75·SiO₂ - 25·CaO (SiCa_A și SiCa_Q), 64.5·SiO₂ - 21.5·CaO - 14·MgO (SiCaMg_A și SiCaMg_Q).

Reactivii utilizați au fost: SiC₈H₂₀O₄ (TEOS) - precursorul pentru SiO₂, Ca(NO₃)₂·4(H₂O) (nitrat de calciu tetrahidrat) - precursorul pentru CaO, Mg(NO₃)₂·6(H₂O) (nitrat de magneziu hexahidrat) - precursorul pentru MgO.

Pentru a obține probele 100·SiO₂, TEOS, apă distilată și acid azotic au fost amestecate și amestecul a fost lăsat să reacționeze timp de 30 min sub agitare continuă pentru hidroliza acidă a TEOS-ului. După aceea jumătate din soluție a fost lăsată să geleze (Si_A) și în cealaltă jumătate au fost adăugate picături de soluție de amoniac, agitând în continuu, pentru gelarea rapidă (Si_Q).

În cazul sticlelor multicomponente cantitățile adecvate de reactivi, dizolvați anterior în apă distilată, s-au adăugat la soluția de TEOS cu pH de 1.5, agitând continuu. Urmând aceleași proceduri ca pentru sinteza Si_A și Si_Q, s-au obținut sistemele SiCaMg_Q SiCa_A, SiCa_Q și SiCaMg_A. Probele preparate prin calea A au fost lăsate să geleze la temperatura camerei și au timp de gelare diferit, iar solventul a fost îndepărtat din geluri prin uscarea acestora la 110 ° C timp de 24 ore într-un cuptor de uscare.

1.2 Caracterizarea probelor prin analize termice

Pentru a studia evoluția termică, probele au fost analizate cu un analizor termic diferențiat Shimadzu DTG-60H care măsoară simultan TG și DTA. Aceste rezultate pentru probele uscate (6 probe) sunt prezentate în Figura 1.1.

Curbele DTA arată un proces endotermic inițial în jur de 100 ° C pentru toate probele, însoțite de pierdere de masă, după cum se observă în curbele TG. Aceste evenimente pot fi atribuite eliminării apei reziduale și a etanolului. Această pierdere de masă este mai graduală în cazul probelor preparate A și se produce într-un interval de temperatură de până la 450 ° C. A doua parte a pantei corespunde eliminării componentei organice și desorbția apei absorbite chimic (eveniment exoterm aproximativ 270 ° C). În cazul probelor gelate rapid îndepărtarea apei și a reziduurilor organice este bine evidențiată în curbele TG de cele două etape de pierdere

de masă în intervalul de temperatură 100 - 450 ° C. În cazul probelor Si_A, Si_Q nu există alte evenimente termice vizibile.

Curbele TG ale sticlelor multicomponente prezintă o altă etapă de pierdere de masă în intervalul de temperatură 450-600 ° C asociate cu evenimente endoterme din DTA, constituind la descompunerea reziduurilor nitraților (NO_3^-) și respectiv amoniacului (NH_4).

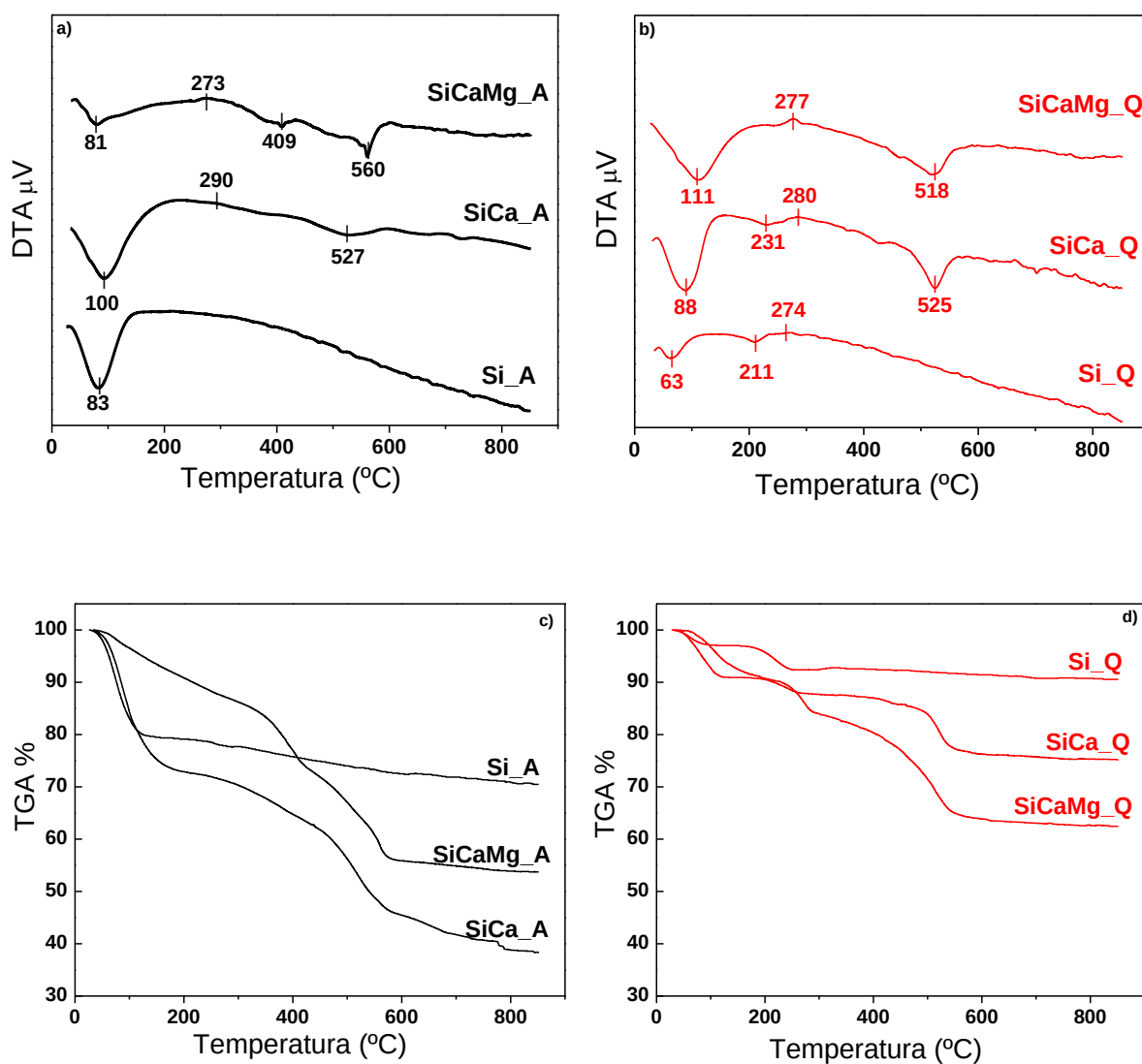


Figura 1.1 Curbele DTA / TG probelor uscate $100\cdot\text{SiO}_2$, $75\text{SiO}_2\cdot 25\text{CaO}$ și $64.5\text{SiO}_2\cdot 21.5\text{CaO}\cdot 14\text{MgO}$ preparate prin calea A (a,c) și prin calea Q sol-gel (b, d).

Rezultatele DTA / TG indică faptul că toate reziduurile de sinteză sunt complet eliminate până la temperatura de 600 ° C. Conform rezultatelor obținute, temperatura de tratament termic a fost stabilită la 600 ° C pentru toate probele timp de o oră.

1.3 Caracterizarea structurală prin difracție de raze X

Structura probelor stabilizate termic la 600 °C a fost investigată folosind analiza de difracție de raze X pentru a evalua cristalinitatea sticlelor și rezultatele sunt prezentate în Figura 1.2.

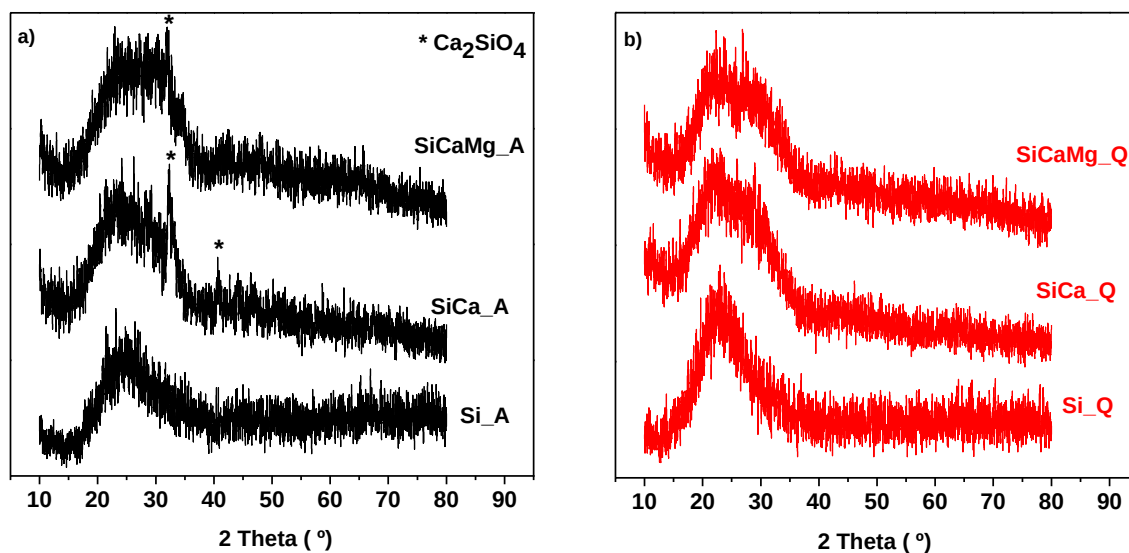


Figura 1.2 Difractograme XRD ale probelor tratate termic preparate prin calea A (a) și calea Q (b) sol-gel.

Atât în seturi de probă catalizată acid (A) și gelare rapidă (Q) prezintă o structură predominant amorfă cu un umăr între 15- 35 ° în 2 theta. Proba SiCa_A tratată termic la 600 °C prezintă o fază cristalină incipientă, identificată ca (silicat dicalcic, JCPDS pdf Nr 20-0237) Ca_2SiO_4 care a fost raportată de către Liu și colab. având bioactivitate excelentă [11].

1.4 Caracterizarea structurală prin spectroscopie FTIR

Spectrele de absorbție IR a celor șase matrice de siliciu (Figura 1.3) prezintă cele trei benzi principale specifice atribuită diferitelor moduri de vibrație ale legăturilor Si-O-Si. Banda situată la $\sim 465 \text{ cm}^{-1}$ este atribuit mișcării de rotație a atomilor de oxigen perpendiculari pe planul Si-O-Si, de asemenea, cunoscută sub numele de modul transversal optic (TO_1) [12].

La $\sim 805 \text{ cm}^{-1}$ se observă o bandă slabă datorată transversalei optice simetrice de întindere a punților de O perpendiculari pe bisectoarea grupului Si-O-Si (TO_2) [12].

Spectrele sunt dominate de o bandă puternică și mare, cu maximul la $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ atribuite vibrației de întindere antisimetrică grupului Si-O-Si [13], care implică mișcări înainte și înapoi a atomului de oxigen de-a lungul unei linii paralele cu axa Si-Si (TO_3) [12].

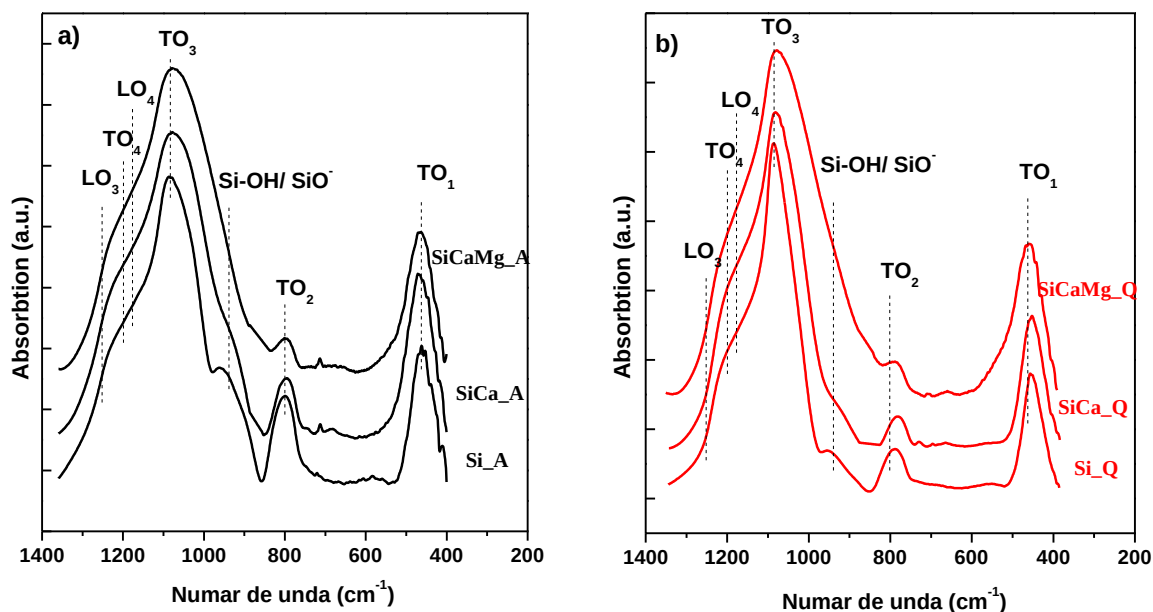


Figura 1.3 Spectrele FTIR a probelor tratate termic perparate prin calea A (a) și prin calea Q (b) sol-gel.

Umărul centrat în jurul valorii de $940\text{--}960\text{ cm}^{-1}$, foarte pronunțat în spectrele FTIR a sticlei Si_A sol-gel, se datorează vibrațiilor Si-OH de întindere [12]. Banda de absorbție dat de vibrațiile de întindere a grupărilor Si-OH sunt cunoscute prin a reduce în intensitate din cauza densificării matricei cu creșterea temperaturii de tratament termic și timpului [12]. Dacă se compară intensitățile semnalelor de absorbție corespunzătoare vibrațiilor Si-OH din două spectre FTIR ale matricelor unicomponente preparate prin cele două rute diferite sol-gel se poate observa că densificarea este mai mare în cazul catalizat acid cu adăugare de bază.

Umărul de la $\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ se datorează despicării longitudinală optică a modurilor de vibrație LO_3 [12]. Prezența $\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ umărului (LO_3) este importantă în materialele derivate sol-gel și este specifică siliciului poros [12, 13]. Intensitatea modului LO_3 este cunoscut prin creșterea porozității datorită împrăștierii radiației IR în pori [12]. Având în vedere contribuția benzi de vibrație LO_3 , proba Si_Q pare să aibă cea mai mare porozitate. Acest umăr poate fi considerat [14] ca o convoluție a trei vibrații diferite: LO_3 , TO_4 și LO_4 , la aproximativ 1254 , 1200 și 1170 cm^{-1} , respectiv. Celelalte două componente ale acestui umăr LO_4 - TO_4 cunoscut sub numele de tulburare indusă de moduri de vibrație, sunt corelate cu o tulburare crescută în microstructură [12]. Prezența acestui mod de vibrație este evidentă în cazul sticlelor de silice multicomponente preparate prin calea A și calea Q, cu o intensitate mai mare pentru probele Q. Prin introducerea CaO, MgO, și CaO cu MgO, respectiv, spectrele IR dezvăluie, de asemenea,

alte modificări. Banda de la $\sim 465 \text{ cm}^{-1}$ este extinsă spre numere de undă mai mari, în timp ce banda de la $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ suferă o scădere treptată și este ușor deplasată spre numere de undă mai mici, fenomene observate de asemenea de Kalampounias [13].

În regiunea de frecvență înaltă, intensitatea benzii la $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$ crește în raport cu cea a benzii situată la 1100 cm^{-1} . La sticlele silica alcaline, banda $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$ este atribuită Si-O-NBO de întindere a vibrațiilor cu un atom de oxigen nepuntat (NBO) pe tetraedru SiO_4 (unități Q_3) [15]. Acesta poate fi, de asemenea, observată pentru probele Q care prin introducerea de MgO în matricea de silicat de calciu banda de absorbție centrată la 1100 cm^{-1} este lărgită spre valori mai mici. Această extindere se poate datora Si-O-2NBO vibrațiilor de întindere în unități Q_2 , specifice pentru matrici de silica cu conținut ridicat de modificator [13], ceea ce denotă că în acest caz magneziul se comportă ca un modificator de rețea, chiar dacă este prezent într-o concentrație relativ mare (14 mol%).

Acest comportament nu este atât de evident pentru aceeași compoziție preparat prin cale A, dar există încă diferențe vizibile și în acest caz o parte din oxidul de magneziu poate acționa ca un oxid intermediar în rețea și să intre în rețeaua de silica ca unități tetraedrice MgO_4 [16]. McMillan [17] a constatat că tăria câmpului ionic (I) Dietzel din cationi modificatori de rețea sunt mai mici de $5 \text{ \AA}^{-2}$, dar Mg^{2+} cu $I = 4.73 \text{ \AA}^{-2}$ este considerat a cădea la limita dintre un modificator de rețea și un oxid intermediar [18]. Kalampounias raporta [13] că gradul de depolimerizare rețea într-o sticlă poroasă derivată prin sol-gel este mai mare decât într-un sticlă derivat prin topitură cu compoziție similară. În această lucrare, se poate observa că depolimerizare rețelei este mai mare pentru probele preparate conform traseul Q decât pentru probele de aceeași compoziție preparată conform traseul A.

1.5 Măsurători de suprafață specifică și volum de pori

Rezultatele de suprafață specifică și volum de pori arată faptul că comparând probele preparate prin ruta A și Q, setul de probe preparate prin ruta Q au volum de pori mai mare, și suprafață specifică la fel excepție fiind proba Si_Q indicat și în Figura 1.4.

Suprafață specifică pentru probele cu un singur oxid alcalino-pământos încorporat în matricea de sticlă sunt mai mari decât suprafețele specifice ale probelor conținând atât CaO și MgO obținute prin cele două rute de preparare. Mai mult decât atât suprafața specifică a probei cu conținut de magneziu preparat prin ruta Q are o valoare similară cu proba de calciu care conține numai preparate prin ruta A. Aceste aspecte ne conduc la concluzia că traseul Q permite încorporarea de Mg ca modificator de rețea pe lângă calciu, fără a afecta suprafața specifică precum în cazul probelor preparate prin cataliză acidă.

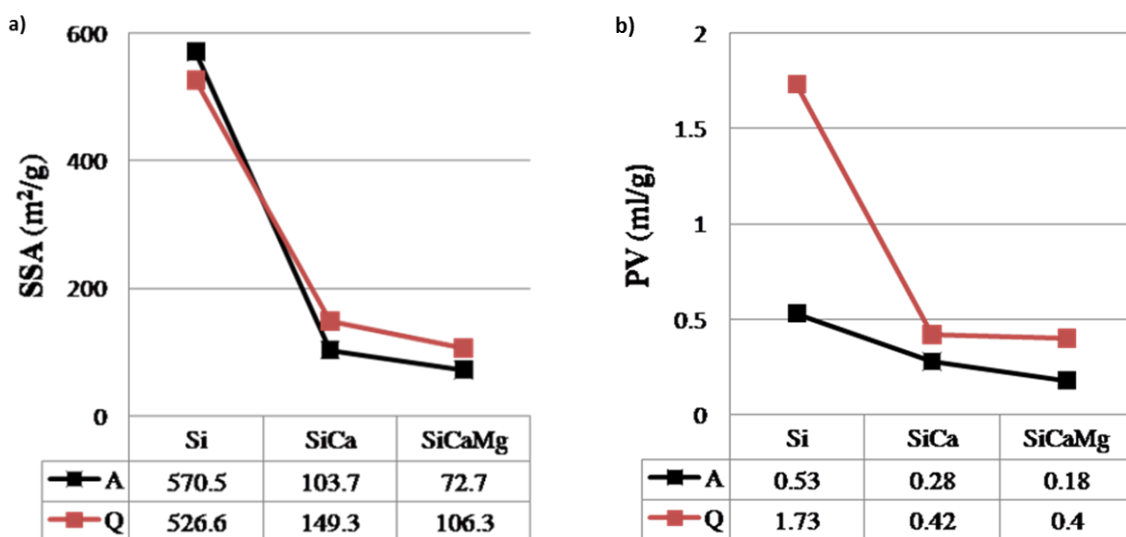


Figura 1.4 Suprafața specifică (a) și volumul de pori (b) a probelor tratate termic preparate prin $100\cdot\text{SiO}_2$, $75\cdot\text{SiO}_2 - 25\cdot\text{CaO}$ și $64.5\cdot\text{SiO}_2 - 21.5\cdot\text{CaO} - 14\cdot\text{MgO}$ ruta A și ruta Q sol-gel.

1.6 Studii de bioactivitate

Pentru a investiga bioactivitatea probelor, 40 mg de pulberi de sticlă au fost imersate în 10 ml fluid biologic simulat (FBS) la 37°C în condiții statice. Timpul de imersare a fost de 1, 3, 7 și 14 zile și după aceste perioade s-a studiat formarea hidroxiapatitei (HA) prin XRD, FTIR, SEM și analiza EDX în comparație cu omologii lor neimersați.

1.6.1 Măsurători DRX după imersie în FBS

Difractogramele DRX recoltate de pe probele uscate sunt vizibile în Figura 1.5. Difractogramele arată că formarea hidroxiapatitei (HA) pe suprafața probelor este evidentă în cazul sticlelor SiCa_A, SiCa_Q și SiCaMg_Q. O zi și 3 zile de înmuiere în SBF sunt intervale de timp insuficiente pentru formarea de HA, dar vârfurile specifice pentru CaCO_3 au fost observate în cazul probelor cu două componente. După 7 zile de imersie în SBF apare vârful caracteristic pentru HA. După 14 zile de imersie sunt evidențiate cristale de HA atât pentru probe cu oxid alcalino-pământoase (CaO, MgO), mai mult decât atât difractograma conținut magneziul prin gelare rapidă eșantion gelificat repede a prezentat în cele mai intense HA vârfuri caracteristice la toate probele imersate.

În cazul probelor preparate prin metoda sol-gel A, numai proba cu conținut de calciu prezintă formarea fazei apatită cristalină *in vitro*, formarea acestei faze fiind inhibată de prezența magneziului în urma acestui tip de traseu preparare.

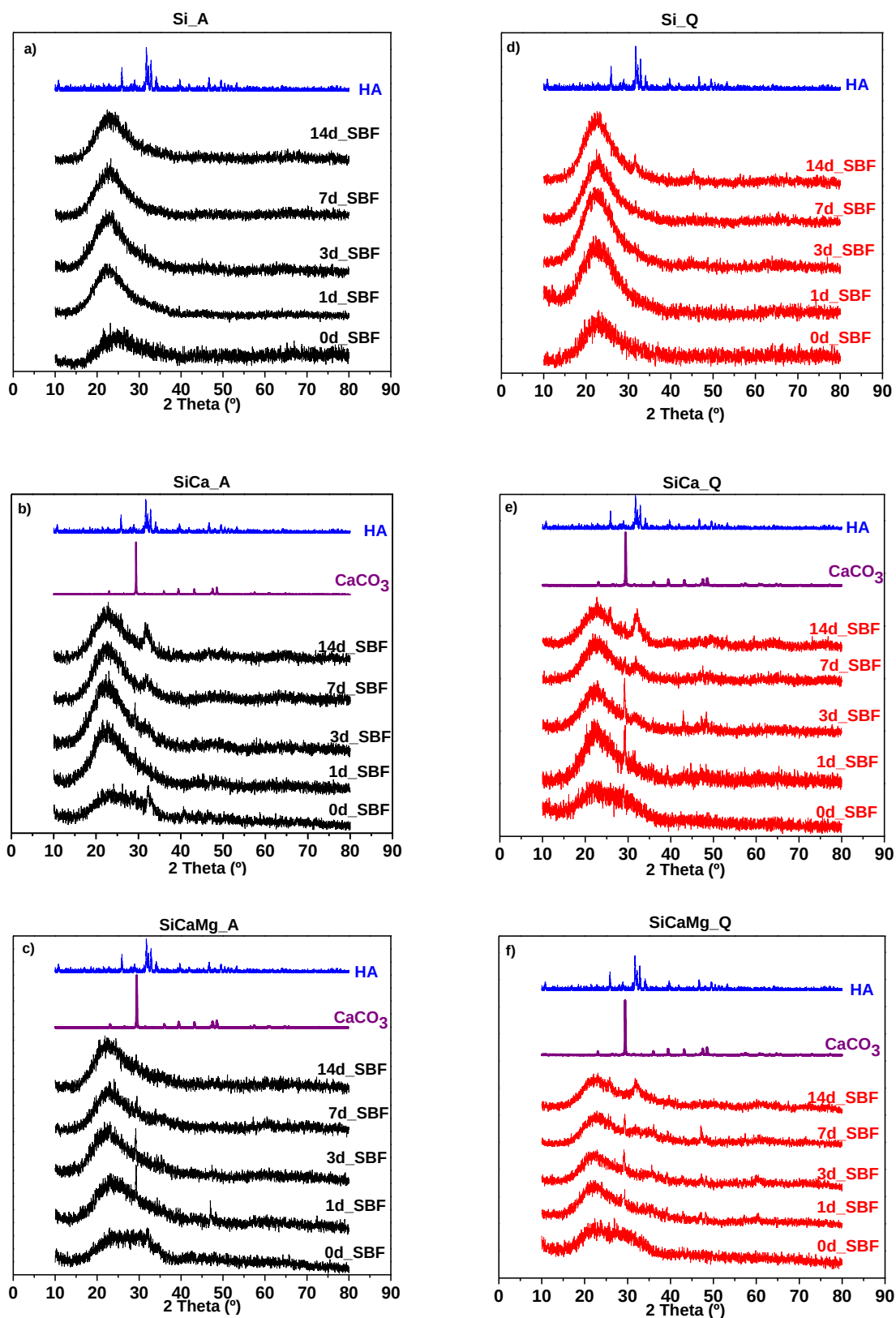


Figura 1.5 Difractogramele DRX pentru probele preparate acid (a, b, c) și Q (d, e, f) înainte și după imersare în FBS timp de 1, 3, 7 și 14 zile.

1.6.2 Măsurători FTIR după imersie în FBS

Spectrele FTIR înregistrate după incubare în FBS (Figura 1.6) susțin rezultatele obținute din analiza de difracție de raze X. Prezența HA este confirmată de apariția în spectrul benzilor de absorbție în jurul valorii de 570 cm^{-1} și 604 cm^{-1} , respectiv, dubletul caracteristic pentru vibrația $[\text{PO}_4]$ unități de fază HA cristalină [4, 19].

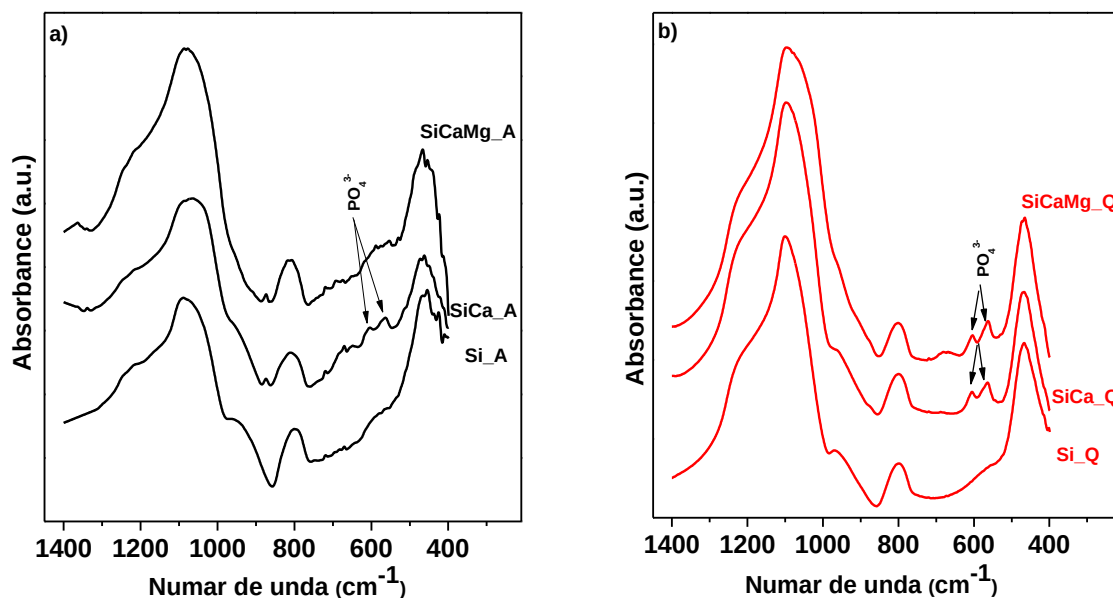
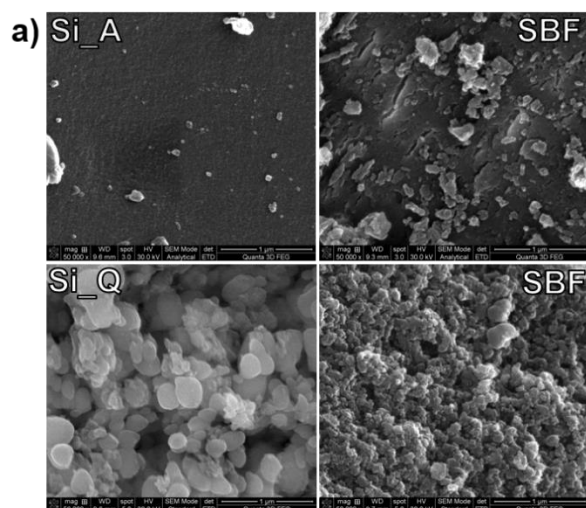


Figura 1.6 Spectrele FTIR a probelor $100\cdot\text{SiO}_2$, $75\text{SiO}_2\cdot 25\text{CaO}$ și $64.5\text{SiO}_2\cdot 21.5\text{CaO}\cdot 14\text{MgO}$ preparate prin cataliza acidă (a) și metoda prin gelare rapidă (b) după 14 zile de imersie în FBS.

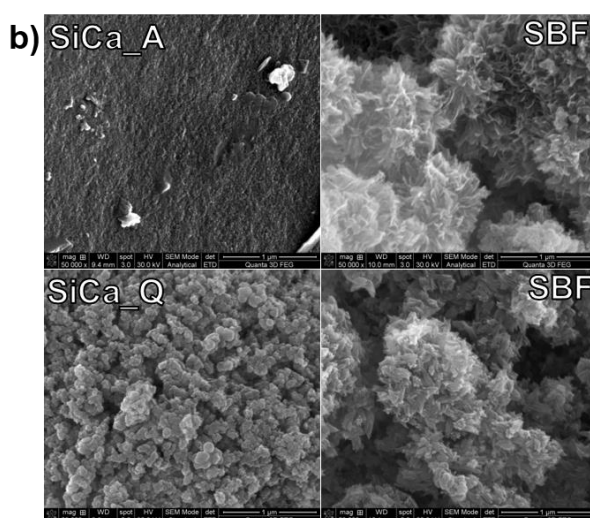
1.6.3 Măsurători SEM/ EDX după imersie în FBS

Măsurătorile de microscopie electronică de baleaj (Figura 1.7 a, b, c) subliniază bioactivitatea celor trei sticle SiCa_A, SiCa_Q și SiCaMg_Q. Această observație este susținută și de analiza EDX (Figura 1.7 d, e, f), în cazul în care fosforul apare în analiza elementară și are valori semnificative în % atomice. Cea mai mare valoare de fosfor (16 % atomice) prezintă sticla SiCaMg_Q.

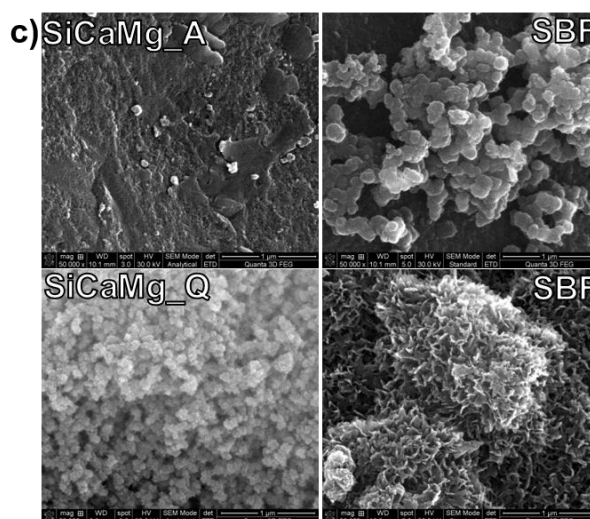
Unele dintre rezultatele obținute au fost publicate într-o revistă de specialitate cotate ISI [20].



	Si_A	Si_A_S BF	Si_Q	Si_Q_S BF
O	53,5	46,3	55,3	50,1
Si	46	52,9	44,7	48,3
Ca	-	0,1	-	0,7
P	-	0,7	-	0,9



	SiCa_A	SiCa_A _SBF	SiCa_Q	SiCa_Q _SBF
O	53,3	43,5	54,7	44,3
Si	35,6	33,1	37	45
Ca	11,1	11	8,3	4,8
P	-	12,2	-	6



	SiCaMg _A	SiCaMg _A_SBF	SiCaMg _Q	SiCaMg _Q_SBF
O	37,3	47,5	48,4	45,4
Si	8,5	44,8	32,4	19,2
Ca	-	1,6	14,1	17,1
P	-	3,3	-	16
Mg	7,6	2,8	5,1	2,3

Figura 1.7 Imaginile SEM a probelor 100-SiO_2 , $75\text{SiO}_2\text{-}25\text{CaO}$ și $64.5\text{SiO}_2\text{-}21.5\text{CaO}\text{-}14\text{MgO}$ preparate prin cataliza acidă și gelare rapidă înainte și după imersie în FBS (a, b, c) și analiza EDX a probelor menționate (coloana dreaptă). Scala corespunde cu $1\text{ }\mu\text{m}$.

1.7 Concluzii

Sticle de silice (SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ și $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$) modificate cu oxizi alcalino pământoase (CaO , MgO) au fost preparate urmând căile de gelare lentă și gelare rapidă.

În conformitate cu histogramele termice a probelor evaluate cu DTA, toate probele au fost tratate termic la $600\text{ }^\circ\text{C}$ timp de o oră. După procesul de stabilizare, toate probele au caracter predominant amorf, dar cristalele Ca_2SiO_4 au fost evidențiate la probă $75\cdot\text{SiO}_2\cdot 25\text{CaO}$ preparat prin procedeul catalizat acid după cum reiese din linia de difracție la $\sim 2\theta = 29^\circ$.

După aplicarea tratamentului termic suprafața specifică și volumul de pori sunt sporite, probele preparate prin gelare rapidă au porozitate mai mare, decât cele catalizate acid cu compoziții similare.

Suprafața specifică și volumul de pori sunt mai mari pentru probele cu un singur oxid alcalino-pământos încorporate în matricea de sticlă. Vârfuri specifice pentru faza apatită apar după 7 zile de imersie în difractogramele DRX. Faza apatită este demonstrată de benzile de absorbție înregistrate valori în jur de 570 cm^{-1} și 604 cm^{-1} în spectrele FTIR specifice pentru grupurile de fosfat. Aceste rezultate sunt de asemenea suportate de imagini SEM și de analiză EDX recoltate de pe probele imersate după 14 zile.

Cea mai bioactivă dintre toate probele investigate s-a dovedit a fi proba preparată prin catalizare acidă și condensat bazic prin gelare rapidă sol-gel care conține calciu și magneziu de asemenea.

Pentru că proba preparată prin gelare rapidă care conține și magneziu s-a dovedit a fi cea mai bioactivă, astfel metoda permite oxidului de Mg să se comporte ca și modificator de rețea fără să influențeze proprietățile magneziului. Prin urmare oxidul de magneziu îmbunătățește bioactivitatea sticlelor preparat prin gelare rapidă sol-gel, și inhibă această proprietate, în cazul catalizat acid.

2. Effectul adăugării de calciu și magneziu la sticle bioactive de silice investigate pentru $70\text{SiO}_2 \cdot 30\text{CaO}$, $70\text{SiO}_2 \cdot 20\text{CaO} \cdot 10\text{MgO}$, $70\text{SiO}_2 \cdot 15\text{CaO} \cdot 15\text{MgO}$, $70\text{SiO}_2 \cdot 10\text{CaO} \cdot 20\text{MgO}$ și $70\text{SiO}_2 \cdot 30\text{MgO}$

2.1 Prepararea sticlelor bioactive

Pentru a investiga influența magneziului pe proprietățile sticlelor au fost alese alte compoziții noi pentru preparare de sticle de silicat de calciu cu diferite concentrații MgO.

În acest caz concentrația CaO în % mol a fost înlocuit treptat cu MgO în matricea de silicat de calciu. Sistemele au fost obținute prin sol – gel acid urmând traseul catalizat acid și prin gelare rapidă. Schema preparării este prezentată în Figura 2.1.

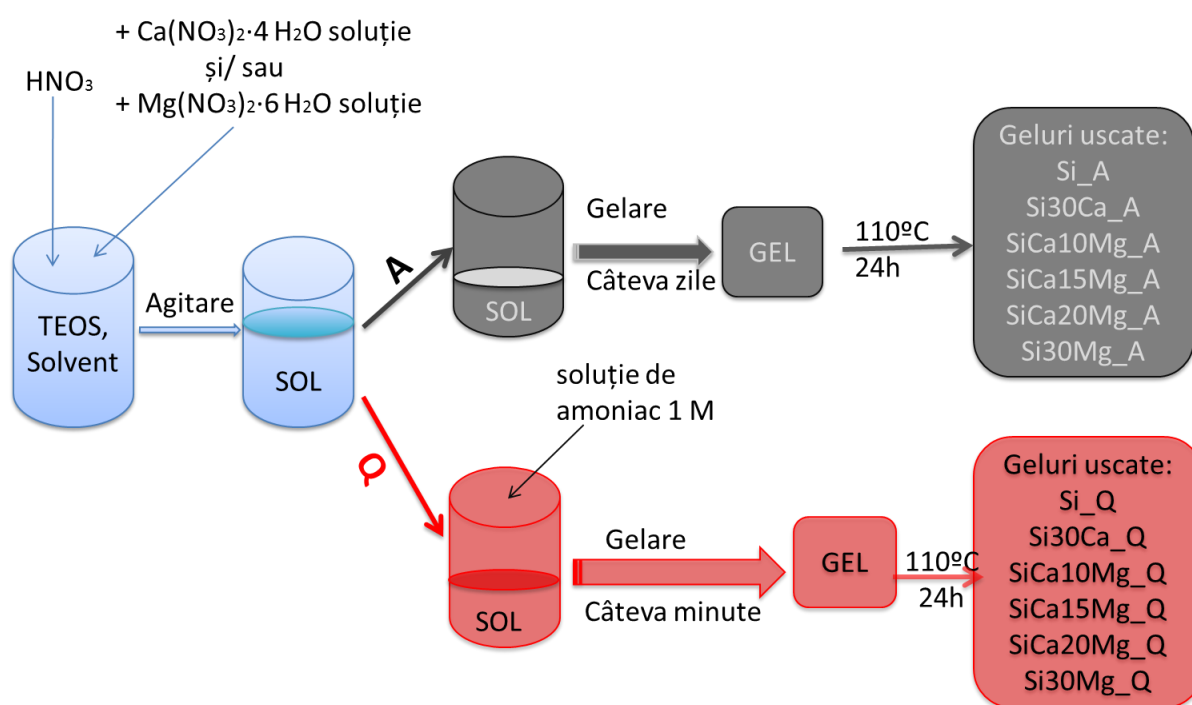


Figura 2.1 Diagramă schematică pentru prepararea sticlelor folosind metoda sol-gel prin două moduri: catalizat acid (A) și cu adăugare de bază (Q).

Urmând procedura menționată în prima parte s-au preparat zece sisteme: Si30Ca_A, Si30Ca_Q, SiCa10Mg_A, SiCa10Mg_Q, SiCa15Mg_A, SiCa15Mg_Q, SiCa20Mg_A, SiCa20Mg_Q, Si30Mg_A, și Si30Mg_Q. Cantitatea de amoniac adăugat în soluția cu pH ~ 2 pentru obținerea probelor multicomponente prin metoda sol-gel de gelare rapidă a fost următoarea: 4 ml 1 M amoniac pentru Si30Ca_Q și Si30Mg_Q, 7.5 ml 1 M amoniac pentru SiCa10Mg_Q, 11 ml 1 M amoniac pentru SiCa15Mg_Q, și 12 ml 1 M amoniac pentru SiCa20Mg_Q. Probele preparate catalizat acid au timpi de gelare diferite: 2 zile Si_A, 5 zile

Si30Ca_A, 5 zile SiCa10Mg_A, 4 zile SiCa15Mg_A, 6 zile SiCa20Mg_A, și 7 zile pentru Si30Mg_A. Pentru a îndepărta solventul din sisteme, toate probele, după gelare, au fost uscate timp de 24 ore la 110 ° C într-un cuptor de uscare.

2.2 Caraterizarea prin analize termice

Pentru caracterizarea comportamentului termic și pentru evaluarea temperaturii de tratament termic, probele uscate au fost investigate prin intermediul analizorului termic Shimadzu DTG-60H care măsoară simultan TGA și DTA și rezultatele obținute sunt prezentate în figurile 2.2, 2.3 și 2.4.

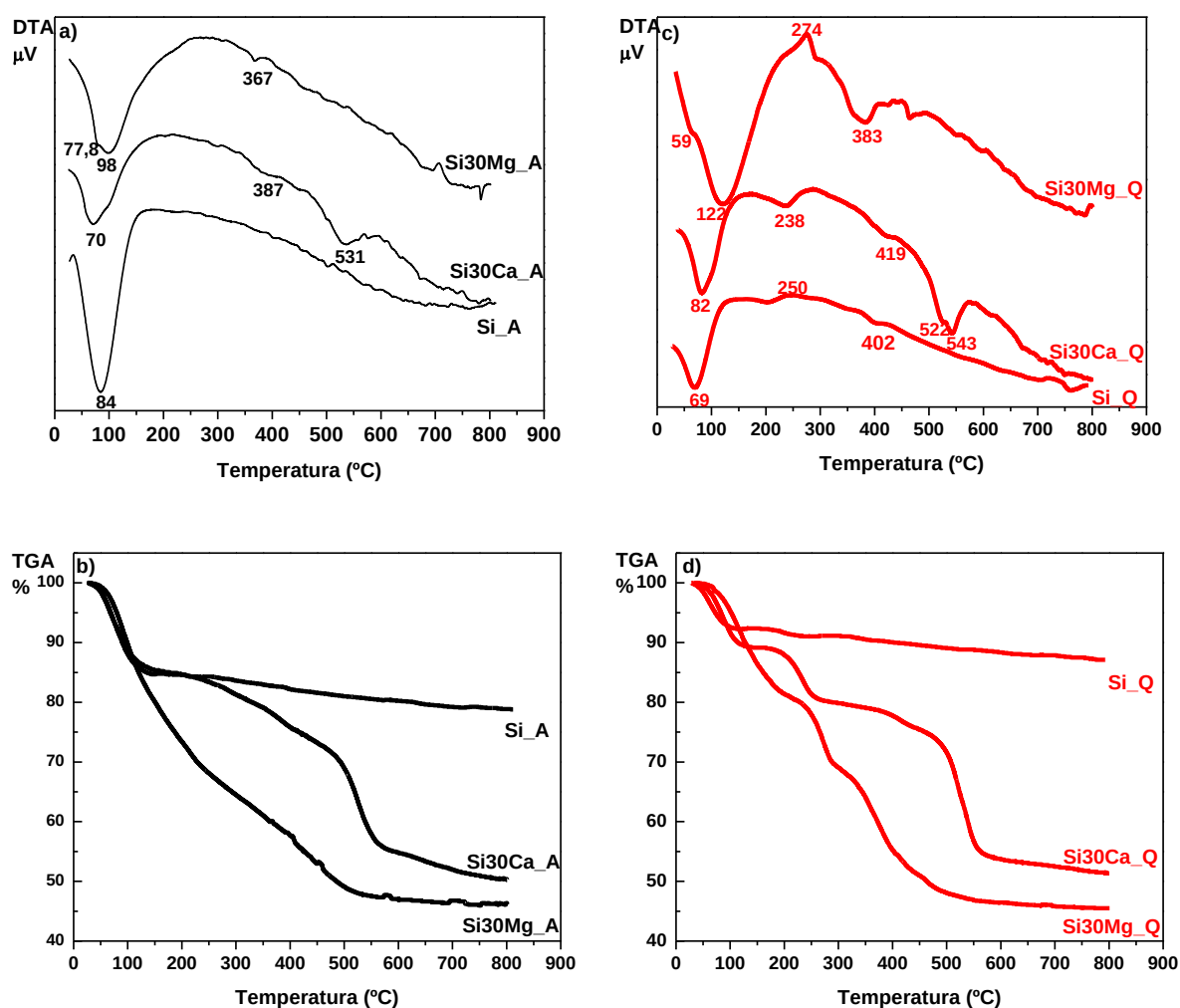


Figura 2.2 Rezultate DTA/TG pentru probele $100 \cdot \text{SiO}_2$, $70 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 30 \cdot \text{CaO}$, și $70 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 30 \cdot \text{MgO}$ preparate prin cataliza acidă (a, b) și gelare rapidă (c, d).

Un proces endotermic inițial este evidențiat la toate probele la aproximativ 100 de °C care pot fi atribuite pierderii apei reziduale și al etanolului și este asociat cu o pierdere în greutate în curba TG. La proba Si_A evenimentul endotermic are loc la 84 ° C, iar pierderea în greutate este de 20% din masa totală (Figura 2.2 a, b). În cazul probei Si_Q mai sunt două evenimente. Al doilea este un eveniment exoterm la 250 ° C, care este atribuit arderii radicalilor etilici. Al treilea fenomen endotermic la ~ 400 ° C asociată cu pierdere de masă (2%) în TG, probabil se datorează eliminării grupărilor organice. Curba TG a sticlelor de silicat modificate cu CaO MgO, prezintă o pierdere de masă substanțială în regiunea de temperatură de 200- 550 ° C asociată cu un vârf endotermic în DTA, indicând faptul că o mare parte din apă și materiale organice sunt eliminate și se descompune pe bază de azotat de metal.

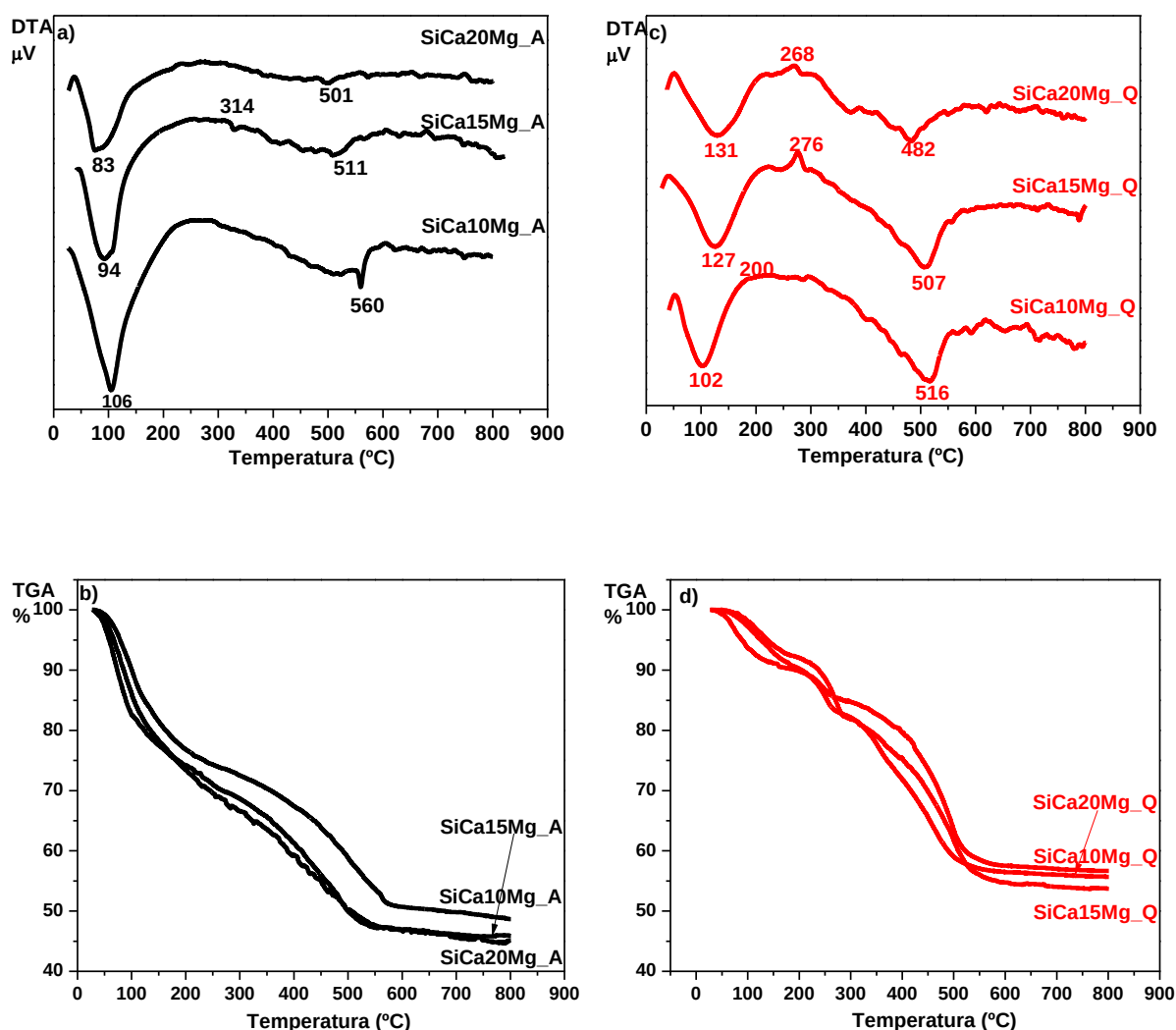


Figura 2.3 Rezultate DTA/TG probelor $70\cdot\text{SiO}_2\cdot 20\cdot\text{CaO}\cdot 10\cdot\text{MgO}$, $70\cdot\text{SiO}_2\cdot 15\cdot\text{CaO}\cdot 15\cdot\text{MgO}$ și $70\cdot\text{SiO}_2\cdot 10\cdot\text{CaO}\cdot 20\cdot\text{MgO}$ preparate prin cataliza acidă (a, b) și gelare rapidă (c, d).

Azotatul de calciu se descompune lent, în trei etape, iar acest eveniment sa încheiat la $\sim 550^\circ\text{C}$, în cazul probelor gelate rapid (30% din pierderea totală de masă) și la 530°C în cazul probelor preparate acid ($\sim 30\%$ pierdere în greutate) [21]. La probele care conțin și magneziu un vârf exotermic la aproximativ 274°C pe curba DTA la proba gelată rapid, este atribuită desorbția apei adsorbite chimic. Procesul endotermic, observat la probele care conțin MgO , apare la aproximativ 367°C (proba A) și 383°C (proba preparată Q) cu o pierdere de masă de 20% respectiv 15% atribuită eliminării de nitrați folosită la prepararea solului.

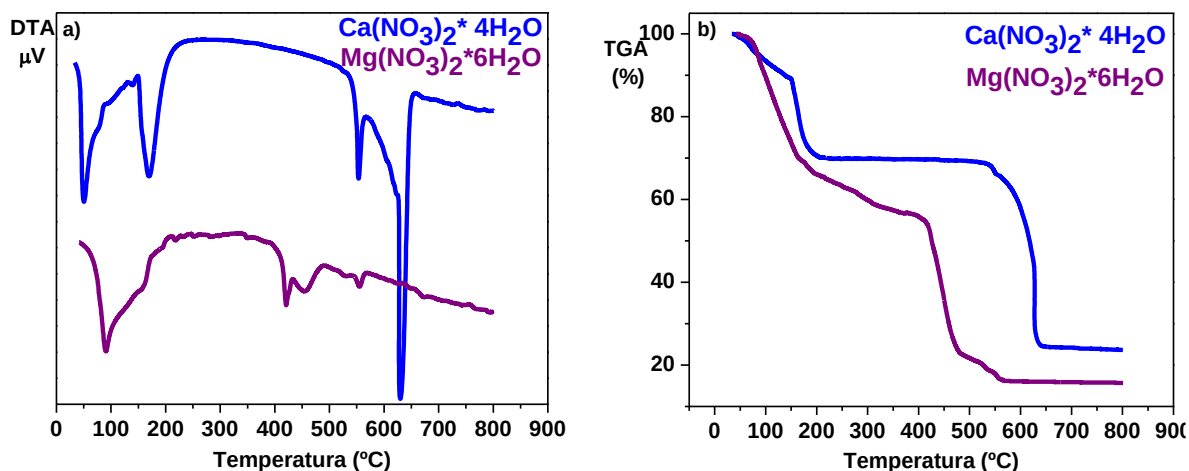


Figura 2.4 Rezultate DTA (a) și TG (b) a $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ și a $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Pentru comparație rezultatele DTA și TG, azotații de metale din precursorii folosiți pentru CaO și MgO , sunt prezentate separat în figura 2.4.

În cazul probelor cu trei componente (care conține CaO și MgO a, Figura 2.3) s-au găsit evenimente specifice, atât pentru calciu cât și pentru magneziu. După primul eveniment endotermic însoțit de pierdere de masă în TG aproximativ la 100°C datorită eliminării de apă și etanol începe descompunerea azotaților de metal.

În acest caz, descompunerea azotatului de metal (de Ca și Mg) are loc simultan, și este influențată de cantitatea de nitrat de calciu sau de nitrat de magneziu folosit la prepararea sticlă.

Evenimentul se încheie la temperatură mai scăzută în cazul SiCa20Mg_A la 501°C și la 482°C la SiCa20Mg_Q și la temperaturi mai mari de SiCa10Mg_A (560°C), respectiv SiCa10Mg_Q (516°C). Fenomenul este însoțit de pierdere în masă în curba TG, la probele preparate acid, cu pierdere totală mai mare de masă. Evenimentele exoterme observate în jurul temperaturilor de 276°C (SiCa15Mg_Q) și 268°C (SiCa20Mg_Q) prezente la probele de conținut mai mare de Mg pot fi atribuite la desorbția apei chimic adsorbit.

Conform rezultatelor obținute prin procesul de eliminare al azotatului de metal încheiat înaintea temperaturii de 600 ° C, toate probele au fost stabilizate la 600 ° C timp de o oră.

2.3 Caracterizarea structurală prin difracție de raze X

Structura probelor după aplicarea tratamentului termic de 600 ° C de o oră a fost caracterizată prin folosire analizei de difracție cu raze X, precum arata figura 2.5.

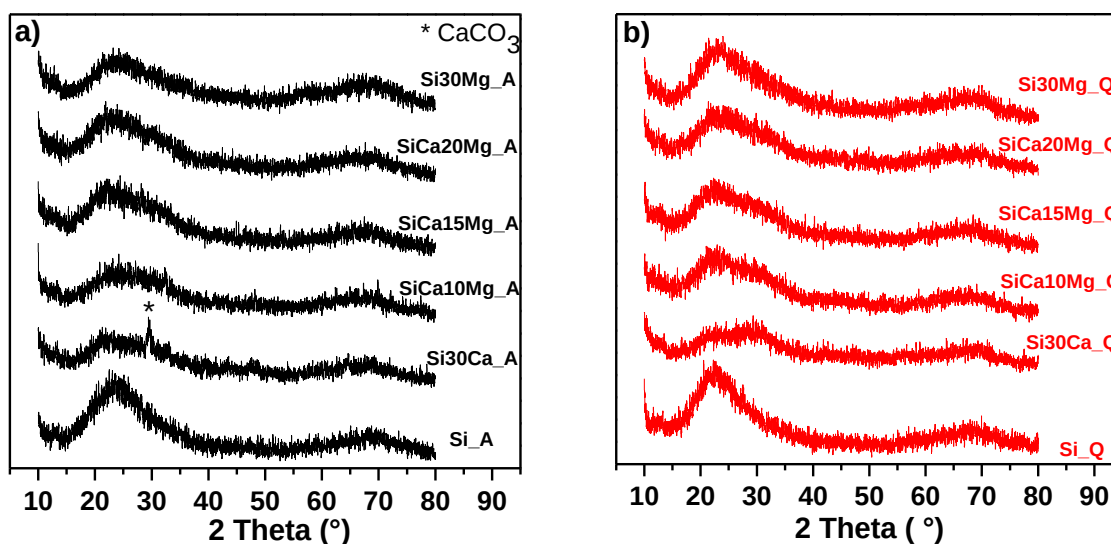


Figura 2.5 Difracțiile XRD a probelor preparate prin ruta A (a) și prin ruta Q (b) la 100·SiO₂, 70·SiO₂·30·CaO, 70·SiO₂·20·CaO ·10·MgO, 70·SiO₂·15·CaO ·15·MgO, 70·SiO₂·10·CaO ·20·MgO și 70·SiO₂ ·30·MgO.

Difractogramele înregistrate de probele după calcinare la 600 ° C / 1h arată că toate probele prezente au un caracter predominant amorf, indiferent de modul de preparare (catalizată acid și prin gelare rapidă) cu excepția sticlei Si30Ca_A. Proba Si30Ca_A prezintă o fază cristalină incipientă în 2 teta, identificat ca și CaCO₃ (calcit, RRUFF ID: R040070.1).

2.4 Caracterizarea structurală prin spectroscopie FTIR

Din acest motiv, probele au fost măsurate în domeniului spectral 400 - 4000 cm⁻¹ în modul de absorbție, cu o rezoluție spectrală de 4 cm⁻¹, folosind metoda pastilării cu KBr, iar rezultatele sunt prezentate în Figura 2.6.

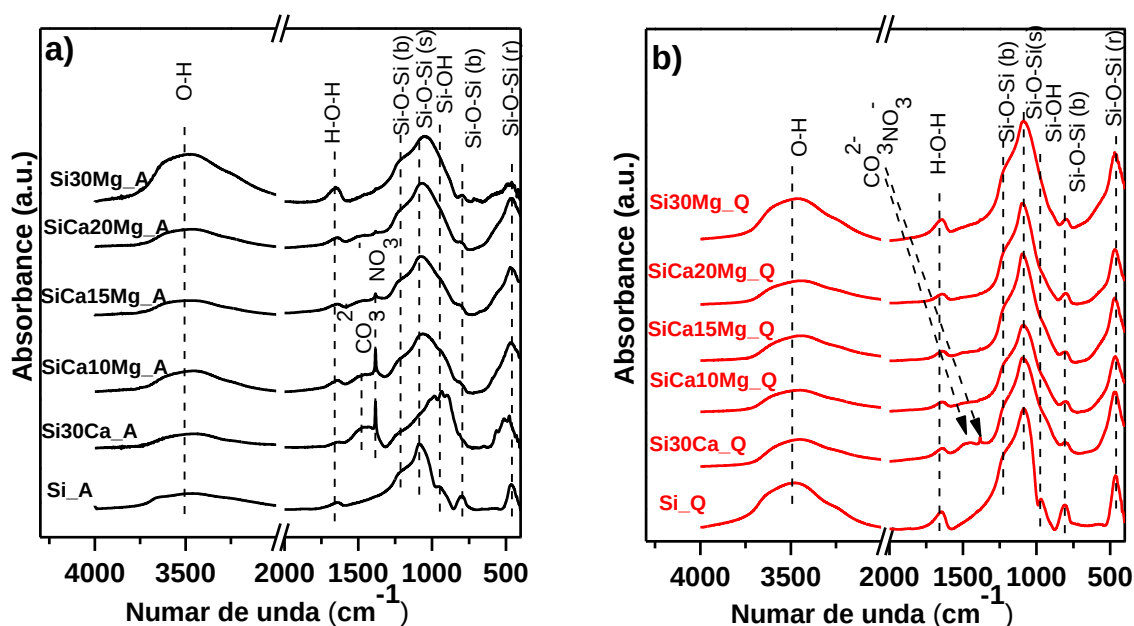


Figura 2.6 Spectre FTIR a probelor $100 \cdot \text{SiO}_2$, $70 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 30 \cdot \text{CaO}$, $70 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 20 \cdot \text{CaO} \cdot 10 \cdot \text{MgO}$, $70 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 15 \cdot \text{CaO} \cdot 15 \cdot \text{MgO}$, $70 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 10 \cdot \text{CaO} \cdot 20 \cdot \text{MgO}$ și $70 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 30 \cdot \text{MgO}$ preparate prin cataliză acidă (a) și gelare rapidă (b).

Prezența carbonului de pe suprafața probelor Si30Ca_A, SiCa10Mg_A și Si30Ca_Q este evidențiat, de asemenea, în spectrele FTIR. Reziduuri de nitrați sunt la fel de bine observate în cazul celor trei probe menționate. Vibrațiile specifice ale grupurilor de silicat sunt evidențiate pentru toate probele și nu prezintă schimbări structurale majore. Probele preparate prin metoda gelării rapide, dar și cele preparate acid Si - O - Si banda de vibrație de la 1100 cm^{-1} [22] este mai largă fiind efectul modificator în rețeaua de silice. Odată cu creșterea concentrației de magneziu din probele preparate această bandă devine mai largă.

2.5 Măsurători de suprafață specifică și volum de pori

Rezultatele de suprafață și volum de pori sunt prezentate în Tabelul 2.1 care au fost realizate pe probele tratate termic la $600^\circ\text{C} / 1\text{h}$.

Prima observație din rezultatele de suprafață specifică și de volum de pori din setul de probe preparate rapid prezintă porozitate mai mare decât cele preparate prin cataliză acidă. În același timp, se poate remarca faptul că suprafața crește cu creșterea cantității de MgO pentru probele A și Q cu excepția probei Si30Mg_Q.

Tabelul 2.1 Suprafața specifică și volumul de pori probelor preparate prin traseu A și prin Q sol-gel.

Concentrația	SSA Acid (m²/g)	SSA Gelare rapidă (m²/g)	PV Acid (ml/g)	PV Gelare rapidă (ml/g)
Si	231.7836	579.4702	0.53	0.8074
Si30Ca	46.5182	77.27998	0.2185	0.3533
SiCa10Mg	119.3431	150.6818	0.3237	0.6436
SiCa15Mg	102.7523	160.0858	0.305	0.7886
SiCa20Mg	135.3191	153.719	0.4346	0.782
Si30Mg	103.8618	163.0705	0.2475	0.6058

Pentru a elimina carbonații și nitrații observați din difracția de raze X și spectrele IR s-au alege alte valori de tratament termic pentru a determina cea optimă. Pentru această șase probe (Si_A, Si_Q, Si30Ca_A, Si30Ca_Q, Si30Mg_A și Si30Mg_Q) au fost supuse următoarelor tratamente termice: 400 ° C timp de 6 ore, 600 ° C timp de 1 oră, 600 ° C timp de 6 ore și 800 ° C timp de 1 oră.

2.6 Măsurători TG a sticlelor de silicat de calciu și silicat de magneziu tratate termic

Analizele termogravimetrice au fost realizate pe probele de silicat de calciu și silicat de magneziu după calcinare la diferite temperaturi după cum arată figura 2.7.

Primul proces endotermic observat la aproximativ 100 ° C asociat cu descompunerea apei este însoțită de pierderea de masă. Odată cu creșterea temperaturii de stabilizare pierderea de masă în această regiune de temperatură scade. În cazul probelor gelate rapid această pierdere de masă este mai mică în comparație cu cele preparate acid, chiar dacă pentru prepararea probelor Q a adăugat mai multă apă cu amoniac diluat.

Fenomenul, probabil este cauzat de fenomenele de sinterizare care au loc cu schimbare de pH de la acid la ușor bazic sau pentru procesul de gelare rapidă [10]. Cu adăugarea de calciu și magneziu în rețeaua de siliciu etapele de descompunere a nitraților de metal sunt bine definite în cazul probelor gelate rapid. Descompunerea totală a nitraților și a celorlalte reziduuri nedorite din preparare este confirmată de lipsa de pierdere de masă la 600 ° C pentru probele stabilizate.

Uşoara pierdere de masă observată la probele stabilizate la 800_1h este atribuită densificării structurale [23].

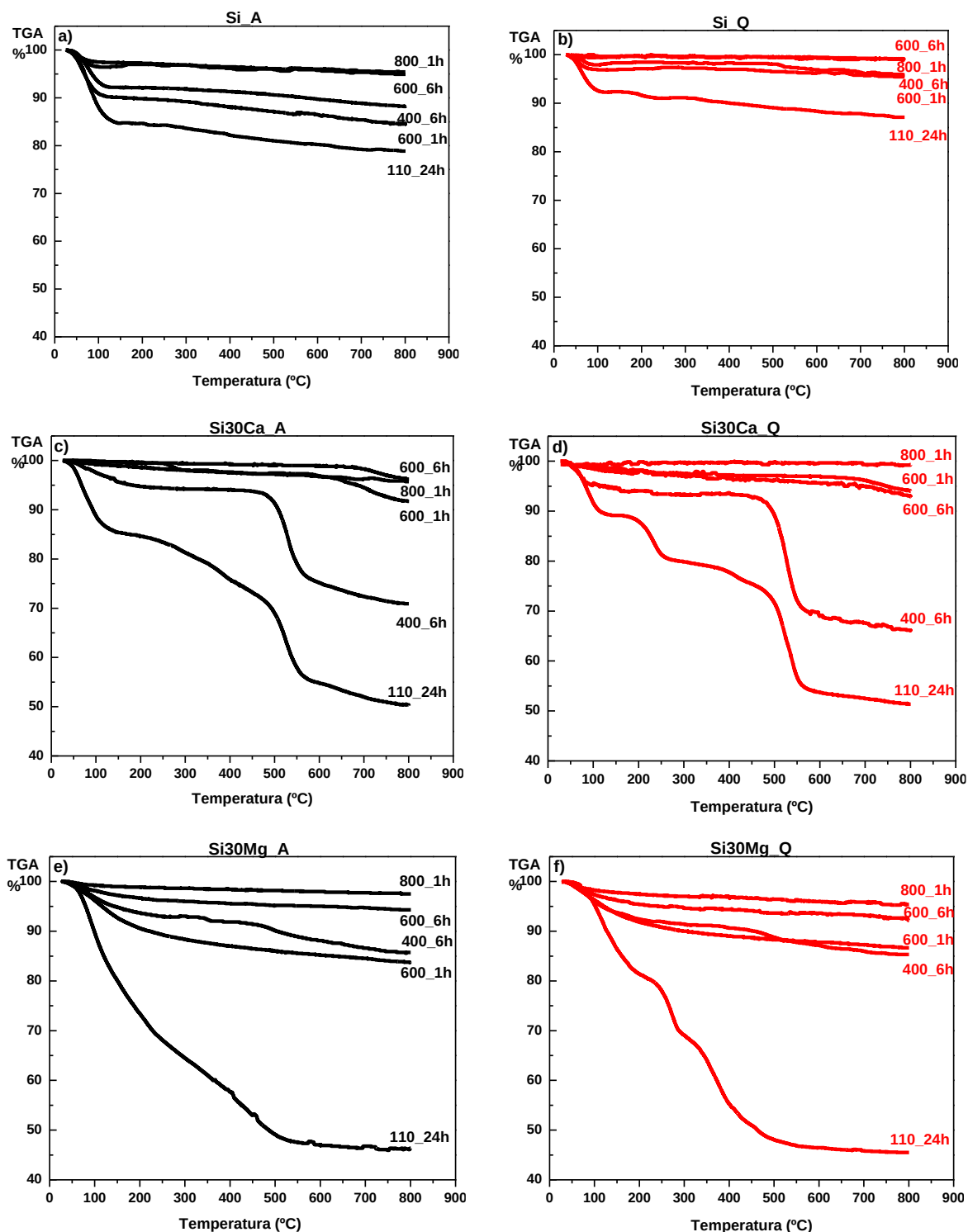


Figura 2.7 Rezultatele TG a probelor Si_A (a), Si_Q (b), Si30Ca_A (c), Si30Ca_Q (d), Si30Mg_A (e) și Si30Mg_Q (f) după diferite tratamente termice.

Pierderile totale de masă a sticlelor silicate modificate cu Ca și Mg preparate prin metoda A și Q obținute după temperaturile de calcinare sunt prezentate separat pentru fiecare probă în figura 2.8. După cum au arătat, de asemenea, rezultatele TG, este clar că descompunerea solventului prezintă pierdere de masă mai mare și cu creșterea temperaturii de tratament termic scade pierderea totală de masă.

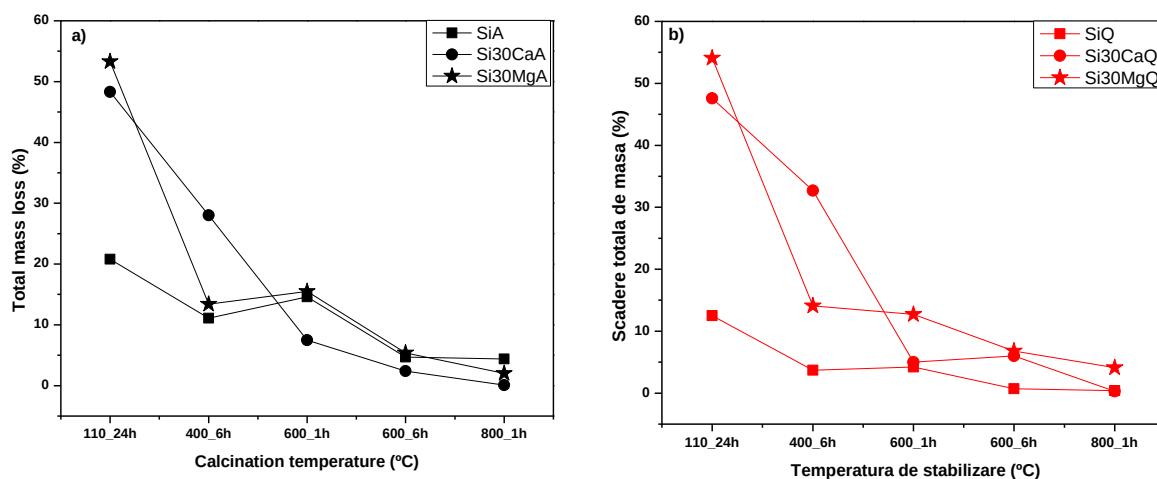


Figura 2. 8 Pierdere totală de masă a probelor $100\cdot\text{SiO}_2$, $70\cdot\text{SiO}_2\cdot 30\cdot\text{CaO}$, și $70\cdot\text{SiO}_2\cdot 30\cdot\text{MgO}$ preparate prin metoda catalizată acid (a) și gelare rapidă(b) în funcție de temperatura de calcinare..

2.7 Măsurători DRX a sticlelor de silicat de calciu și silicat de magneziu tratate termic

Difractogramele de raze X au fost realizate pe probele cu două componente după ce au fost tratate termic la temperaturi variate pentru diferite intervale de timp. Rezultatele obținute de pe sticlele obținute prin catalizare acidă și gelare rapidă sunt prezentate în figura 2.9.

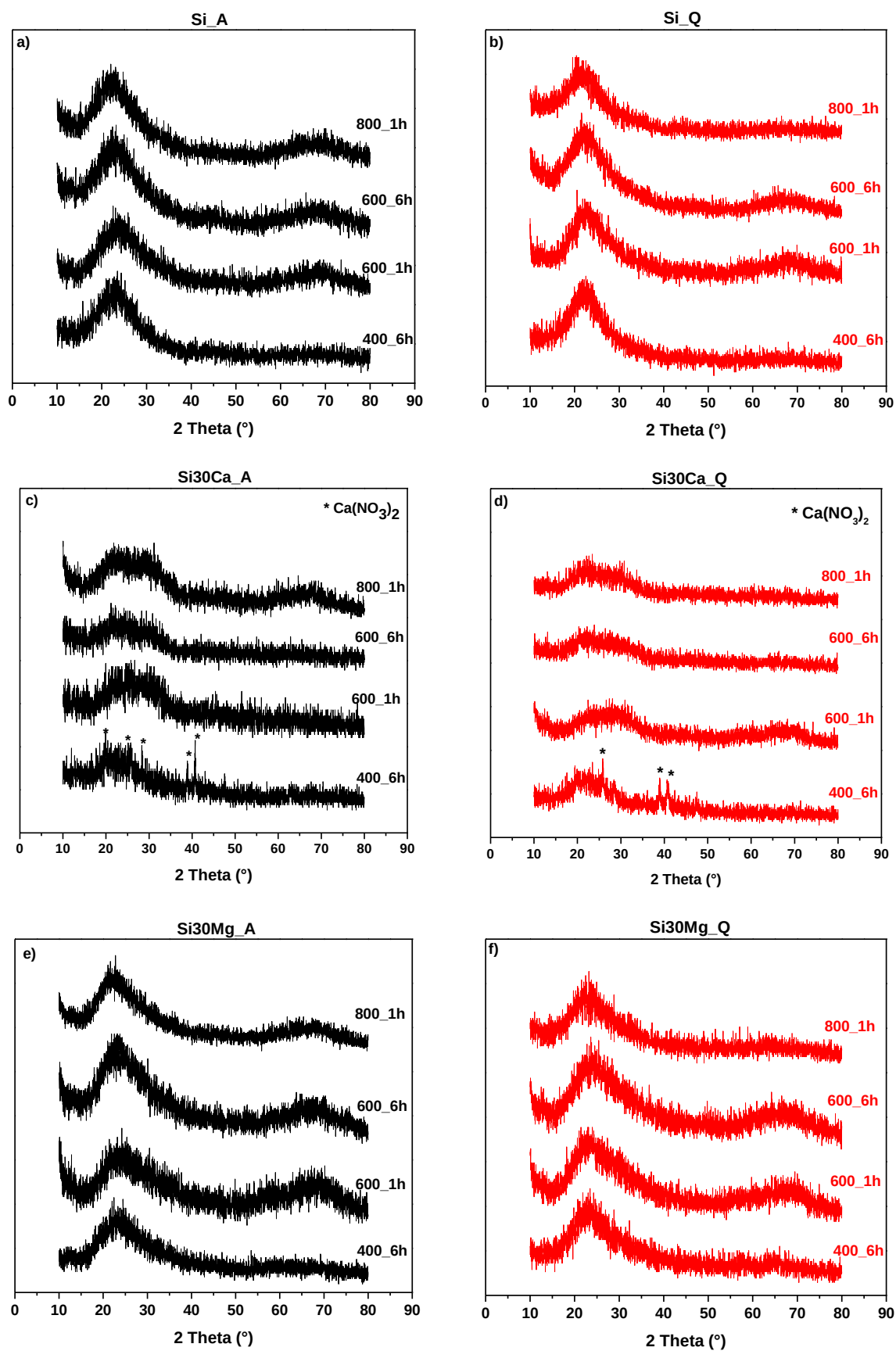


Figura 2.9 Difractogramele XRD a probelor 100·SiO₂, 70·SiO₂-30·CaO, și 70·SiO₂-30·MgO preparate acid (a, c, e) și prin gelare rapidă (b, d, f) după tratamentele termice.

Rezultatele DRX reflectă natura amorfă a acestor probe cu vârf larg în intervalul 15-35° în 2θ grade, chiar și după 800°C_1h cu excepția Si30Ca_A și Si30Ca_Q sticlelor tratate termic la 400°C_6h. Faza cristalină incipientă la probele cu conținut de calciu tratate termic la 400°C_6h a fost identificat Ca (NO₃)₂ (nitrat de calciu pdf nr: 7-0204).

2.8 Măsurători de SSA a sticlelor de silicat de calciu și silicat de magneziu tratate termic

Suprafața BET a fost măsurată după calcinarea probelor studiate la diferite temperaturi pentru diferite intervale de timp prezinta Figura 2.10.

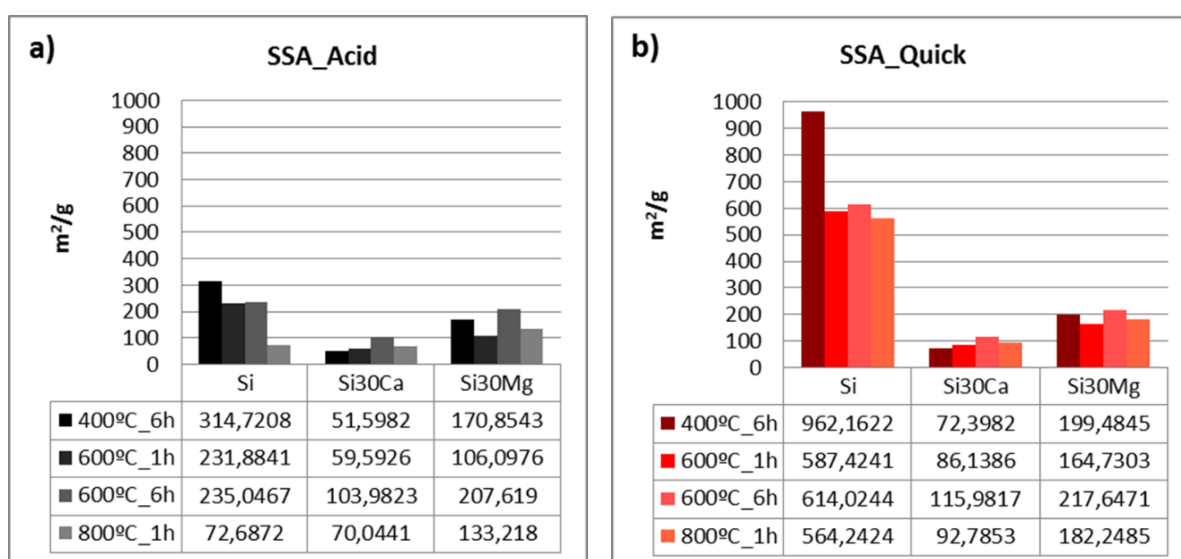


Figura 2.10 Suprafața specifică a probelor după tratamentele termice la 400 °C_6h, 600 °C_1h, 600 °C_6h și 800 °C_1h obținute prin cataliză acidă (a) și gelare rapidă (b).

Cele mai mari valori s-au obținut în cazul celor unicomponente: Si_A și Si_Q. Prin creșterea temperaturii de calcinare până 600°C_6h se poate remarca o creștere treptată a suprafeței a probelor cu două componente și o reducere drastică la 800°C_1h. Creșterea la temperaturi mai scăzute se poate datora descompunerii nitrailui și eliminării apei adsorbite fizic și a rezidurilor organice prinse în micro porii gelurilor uscate, susținută și de rezultatele DTA și TGA. Scăderea la 800°C_1h poate fi atribuită creșterii gradului de reticulare ca descompunerea silanoli conduce la polimerizare sau la colapsul rețelei de sticlă.

2.9 Măsurători FTIR a sticlelor de silicat de calciu și silicat de magneziu tratate termic

Relația dintre structura microscopică și modurile vibraționale IR de silicați a făcut obiectul investigațiilor intensive [20, 24]. Numărul de benzi, pozițiile și formele lor sunt aproape identice pentru cele două matrice de silice gelate diferit prezentate în Figura 2.11 a) și b).

Banda situat la 465 cm^{-1} este considerată proveni din mișcarea de balansare a atomilor de oxigen de corelare perpendicular pe planul Si-O-Si (TO_1). A doua bandă la 805 cm^{-1} poate fi atribuită mișcării de îndoire a atomului de oxigen de-a lungul bisectoarea Si-O-Si grupul (TO_2), iar a treia bandă în energii înalte, la 1100 cm^{-1} , este atribuită modului de întindere antisimetrică a grupurilor Si-O-Si, care implică în principal mișcarea oxigenului de-a lungul direcției Si-Si (TO_3) [24]. Ultima vibrația în acest caz este însoțită de prezența unui umăr intens la frecvențe înalte $\sim 1220\text{ cm}^{-1}$ (LO_3) cunoscut ca longitudinal optică (LO) și transversal optică (TO) despicarea modului de vibrație. În timp ce se ocupă cu spectrele IR a probelor de siliciu, o observație importantă este despicarea longitudinal optică (LO) și transversal optică (TO) a modului de vibrație atribuită cuplare cu rază lungă de interacțiuni Columbice apărute ca urmare a iconicitate parțială în material [25]. Studiile au arătat că intensitatea vibrațiilor modului LO_3 crește cu porozitate la sticlele sol-gel din cauza împrăștierii radiației IR în porii și activarea ulterioară a modurilor LO, care este vizibil dacă comparăm probele de siliciu pur preparate acid și prin gelare rapidă (Si_A și Si_Q).

Vârful situat la $\sim 940\text{ cm}^{-1}$ la eprobele A și de la $\sim 950\text{ cm}^{-1}$ la probe Q este datorată ogrupării Si-OH care conține oxigen nepuntat și sunt protoni mobili care alcătuiesc grupările hidroxil de suprafață în procesul apos [26]. Pe măsură ce temperatura de sinterizare crește, picul de absorbție datorită grupării Si-OH devine mai slabă indicând că reziduri Si-OH polimerizate [30]. În spectrele de absorbție IR cu două componente sol-gel derivat CaO (Figura 2.11 b, c) și MgO (figura 2.11 d, e) de sticle derivate sol-gel se poate observa că adăugarea de oxid de pământ alcalin modificator provoacă modificări spectrale semnificative.

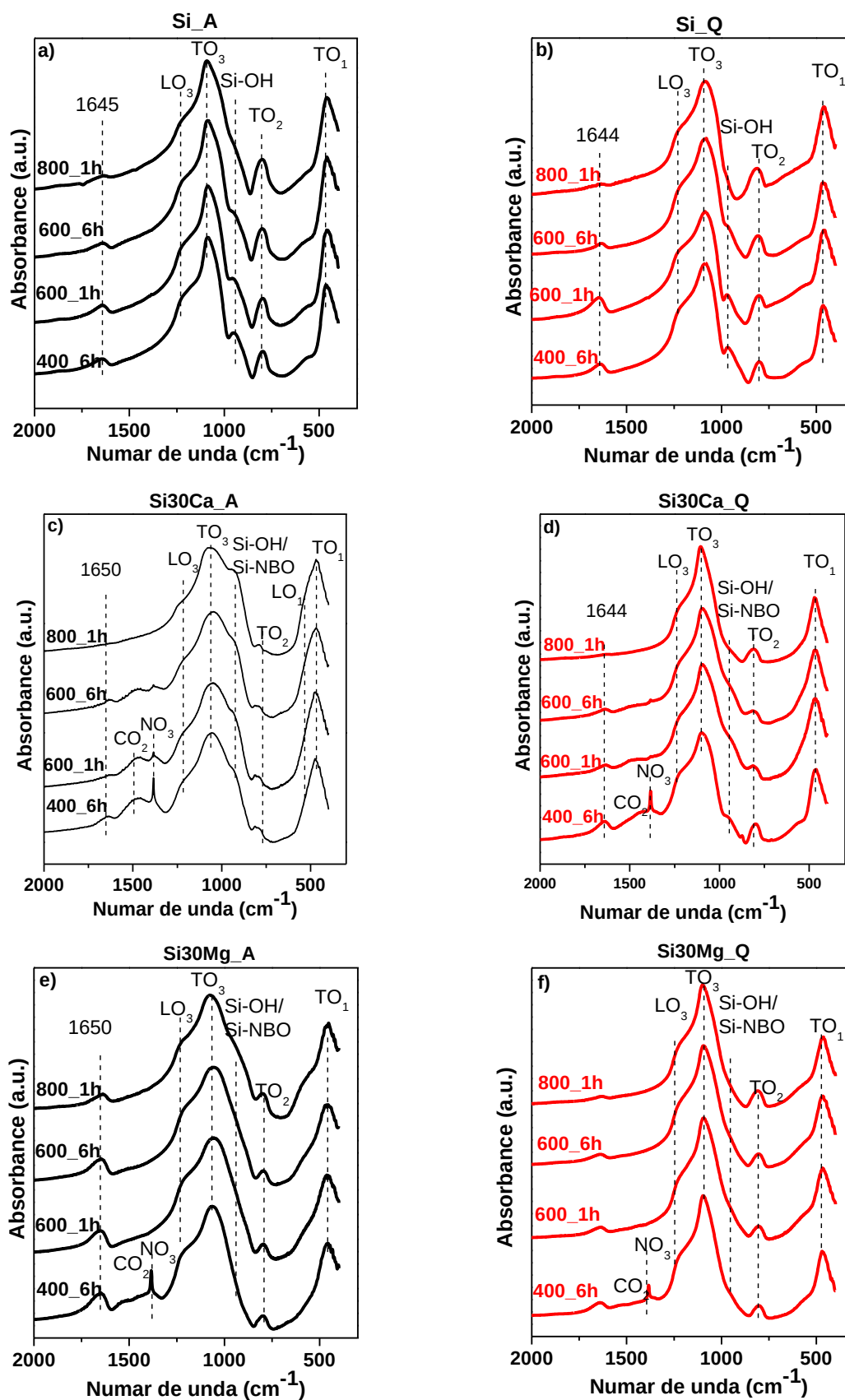


Figura 2.11 Spectrele FTIR a probelor preparate prin rutele A și Q 100-SiO₂ (a, b), 70-SiO₂-30-CaO (c, d), și 70-SiO₂-30-MgO (e, f) după tratament termic la diferite temperaturi.

Modificările sunt dependente de asemenea de timpul de gelare. În energia scăzută în modul TO_1 banda se extinde spre numerele de undă mai mari după adăugarea modificatorilor de oxizi alcalino-pământoase. Acest eveniment este mai evident pentru sticlele catalizate acid modificate cu CaO. Această extindere ar putea fi asociată cu modul LO_1 , care de obicei este inactiv în spectru IR de siliciu, dar poate fi activat în cazul de denaturare puternică a tetraedrilor cauzate de conținut ridicat de oxid alcalino-pământos. Intensitatea vibrației de îndoire la $\sim 805\text{ cm}^{-1}$ (TO_2) scade după adăugarea de calciu, respectiv de magneziu, scăderea intensității fiind mai dramatică în sistemele CaO-SiO₂ decât pentru sticlele MgO-SiO₂ în cazul ambelor metode de preparare. O nouă bandă la 930 cm^{-1} se dezvoltă la Si30Ca_A de sticlă care pot fi atribuite Si-O-2NBO specifice vibrațiilor de întindere pentru matricea de silicat cu conținut ridicat de modificador [20, 27].

Efectul temperaturii de tratament termic este vizibil pe benzile situate în jurul valorii de 1380 cm^{-1} , 1440 cm^{-1} și 1645 cm^{-1} vârfuri atribuite (NO_3^-), CO_3^{2-} și vibrații de întindere legăturii H-O[28]. Prin creșterea temperaturii nitratul se descompune, carbonatul este de asemenea eliminat, iar intensitatea OH-ului scade [29].

Mai mult decât atât forma benzilor de vibrație în intervalul $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ depinde de modul de preparare. În cazul probelor cu două componente catalizată acid banda este mai largă decât în cazul omologilor gelate rapid. S-a raportat că bandă largă este specifică datorată prezenței mari de modificador în rețeaua de silice [27]. În cazul nostru conținutul modificadorului fiind aceeași în ambele rute de preparare ceea ce înseamnă că oxizi de alcalino-pământoase introduse se pot comporta ca și modifikatori mai puternici în probele A decât în cele Q. Comportamentul nedeterminat (modificador sau intermediar) de oxid de magneziu a fost raportată anterior [28], dar oxidul de calciu este cunoscut ca și formator de rețea consacrat.

Temperatura de tratament termic de $600\text{ }^\circ\text{C}_6\text{h}$ s-a dovedit a fi cea mai potrivită, pentru că probele astfel obținute nu conțin reziduuri pe bază de nitrat, prezentă structură amorfă și au o suprafață mare. Prin urmare, toate probele din acest set au fost stabilizate la $600\text{ }^\circ\text{C}$ timp de 6 ore, după care au fost supuse pentru testarea *in vitro*.

2.10 Studii de bioactivitate

Pentru testarea *in vitro* a probelor stabilizate (Si_A, Si_Q, Si30Ca_A, Si30Ca_Q, SiCa10Mg_A, SiCa10Mg_Q, SiCa15Mg_A, SiCa15Mg_Q, SiCa20Mg_A, SiCa20Mg_Q, Si30Mg_A și Si30Mg_Q), 40 mg din fiecare probă a fost imersată în 10 ml FBS la $37\text{ }^\circ\text{C}$ sub condiții statice timp de 8 zile. SBF a fost reînnoit în fiecare a patra zi. Ulterior a fost investigată structura probelor și proprietățile morfologice probelor imersate uscate.

2.10.1 Măsurători DRX după imersie în FBS

Proprietățile structurale ale probelor tratate termic după imersia în FBF au fost investigate prin analiza de difracție de raze X și rezultatele obținute sunt prezentate în figura 2.12.

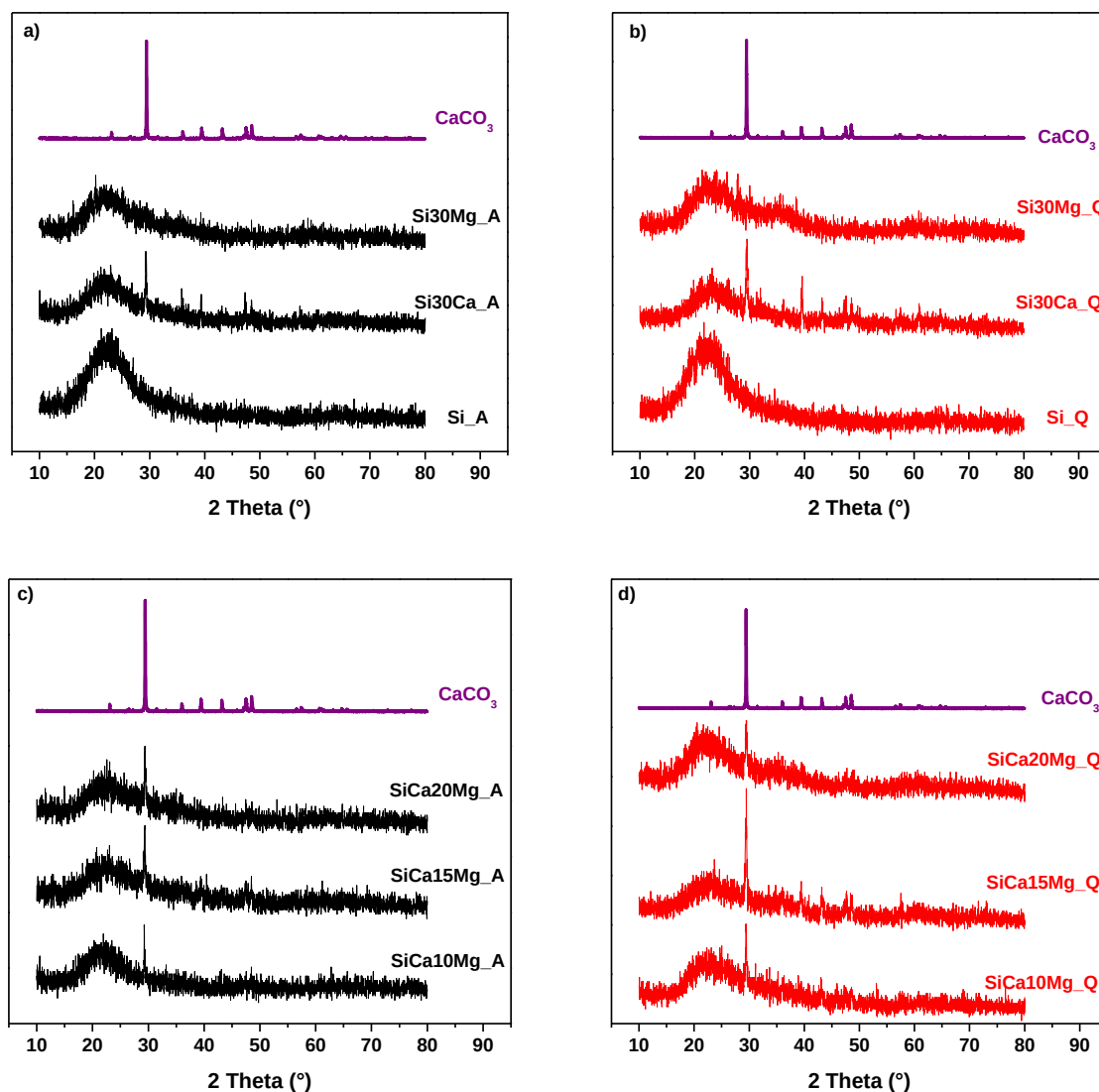


Figura 2.12 Difractogramele DRX a probelor Si, Si30Ca, Si30Mg preparate A (a) și Q (b) și a probelor SiCa10Mg, SiCa15Mg, SiCa20Mg preparate A (c) și Q (d) după imersare în FBS timp de 8 zile.

Înainte de incubare în FBS atât prin cataliză acidă (A) și prin gelare rapidă (Q) seturi de probă prezintă o structură predominant amorfă cu un vârf larg între 15-35 ° în intervalul 2θ . După imersie timp de 8 zile cu privire la suprafața probelor din rezultatele XRD pot fi observate dezvoltări cristale de carbonat de calciu, cu excepția probelor Si și Si30Mg. Probele cu o

componentă și cele cu valoare maximă de magneziu preparate prin metoda sol-gel catalizată acid dar și prin metoda de gelare rapidă inhibă creșterea de cristal pe suprafața probei.

2.10.2 Măsurători FTIR după imersie în FBS

Proprietățile structurale ale probelor tratate termic după imersie FBS au fost investigate de asemenea prin spectroscopie FTIR și rezultatele obținute sunt prezentate în figura 2.13.

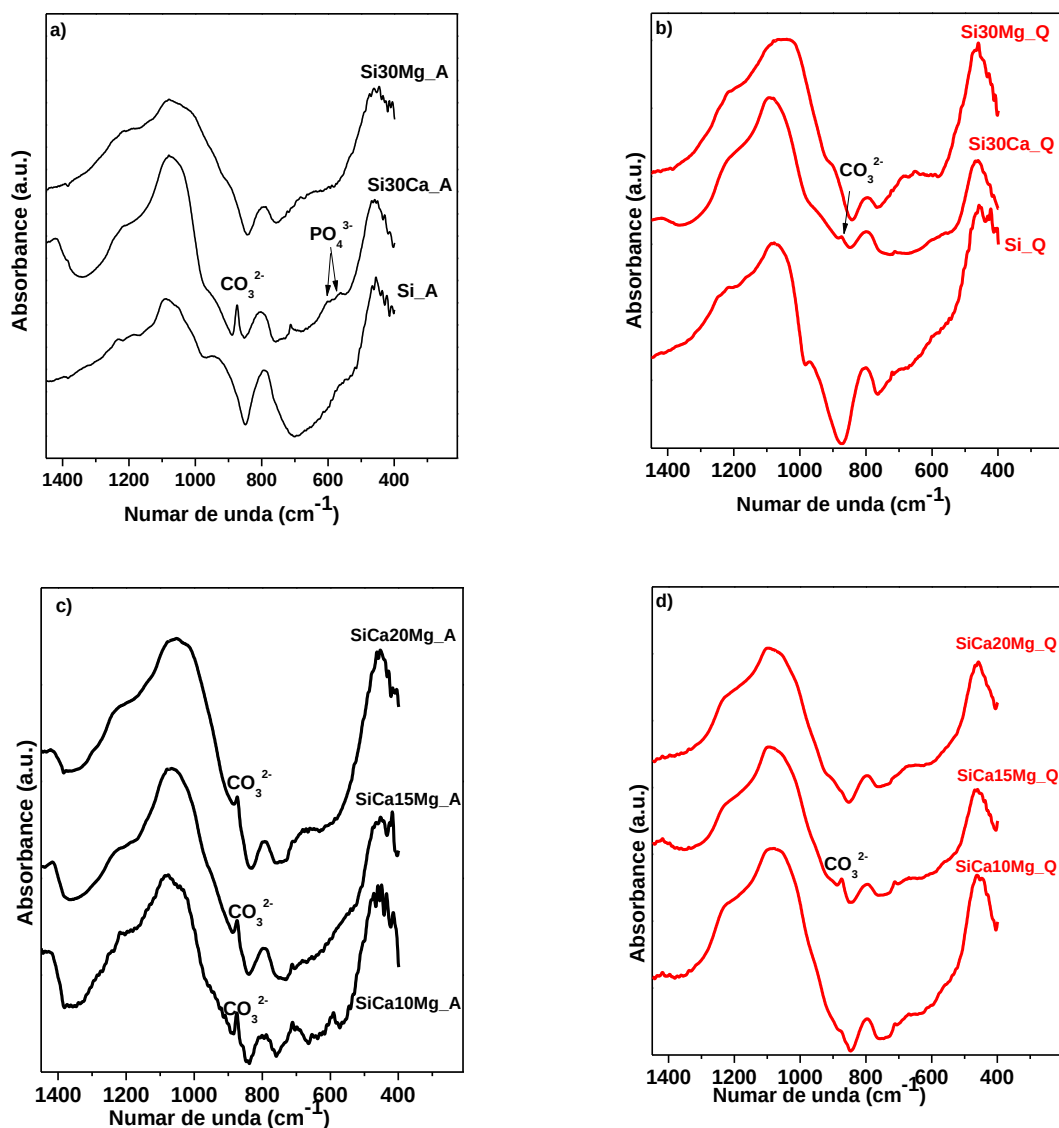


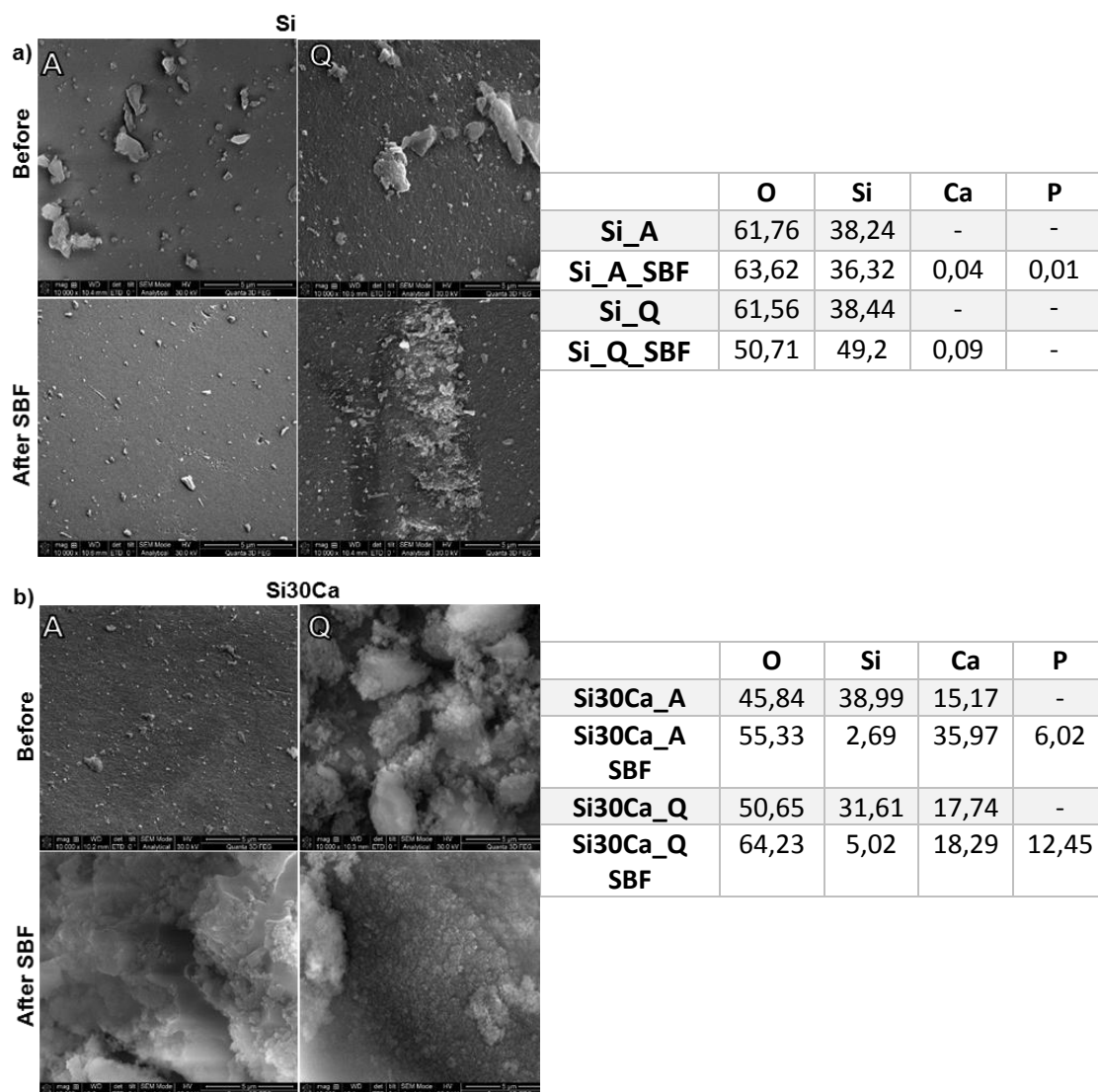
Figura 2.13 Spectrele FTIR a probelor preparate Si, Si30Ca, Si30Mg A (a) și Q (b) și a probelor SiCa10Mg, SiCa15Mg, SiCa20Mg preparate A (c) și Q (d) după imersare în FBS timp de 8 zile .

Prezența HA este vizibilă doar în cazul probei Si30Ca_A cu apariția în spectrul benzilor de absorbție în jurul valorii de 570 cm^{-1} și 604 cm^{-1} , respectiv, dubletul caracteristic pentru vibrația $[\text{PO}_4]$ unităților din faza HA cristalină [19]. Apariția $[\text{CO}_3]$ vibrația în jurul 873 cm^{-1}

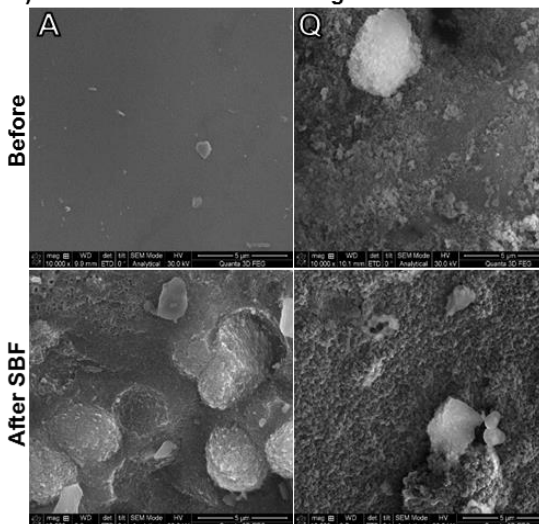
[30], în cazul probelor Si30Ca_A SiCa15Mg_Q, SiCa10Mg_A, SiCa15Mg_A, SiCa20Mg_A, și Si30Ca_Q indică faptul că după imersia de 8 zile, pe suprafața probelor se dezvoltă carbonatul de calciu.

2.10.3 Măsurători SEM/ EDX după imersie în FBS

Măsurătorile de microscopie electronică de baleaj și analizele de spectroscopie cu raze X au fost, de asemenea, realizate pe probele imersate 8 zile în FBS (Figura 2.14).

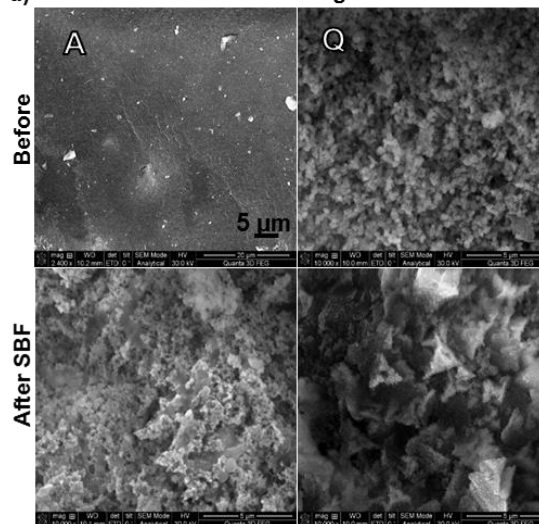


c) **SiCa10Mg**



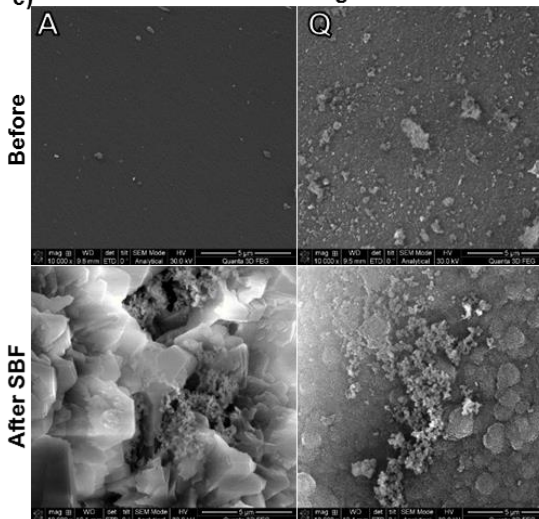
	O	Si	Ca	P	Mg
SiCa10Mg_A	56,32	35,17	4,27	-	4,27
SiCa10Mg_A SBF	57,24	34,44	4,39	3,76	0,17
SiCa10Mg_Q	56,55	32,59	6,9	-	3,96
SiCa10Mg_Q SBF	49,48	6,06	26,27	16,88	1,33

d) **SiCa15Mg**



	O	Si	Ca	P	Mg
SiCa15Mg_A	51,94	37,34	3,98	-	6,73
SiCa15Mg_A SBF	54,27	32,42	2,9	3,6	6,81
SiCa15Mg_Q	51,33	36,53	8,15	-	3,99
SiCa15Mg_Q SBF	53,61	28,42	10,12	6,73	1,12

e) **SiCa20Mg**



	O	Si	Ca	P	Mg
SiCa20Mg_A	50,24	32,92	7,88	-	8,97
SiCa20Mg_AS BF	53,54	24,42	9,49	2,56	9,99
SiCa20Mg_Q	40,64	36,86	10,85	-	11,64
SiCa20Mg_QS BF	60,33	30,73	2,69	2,88	3,37

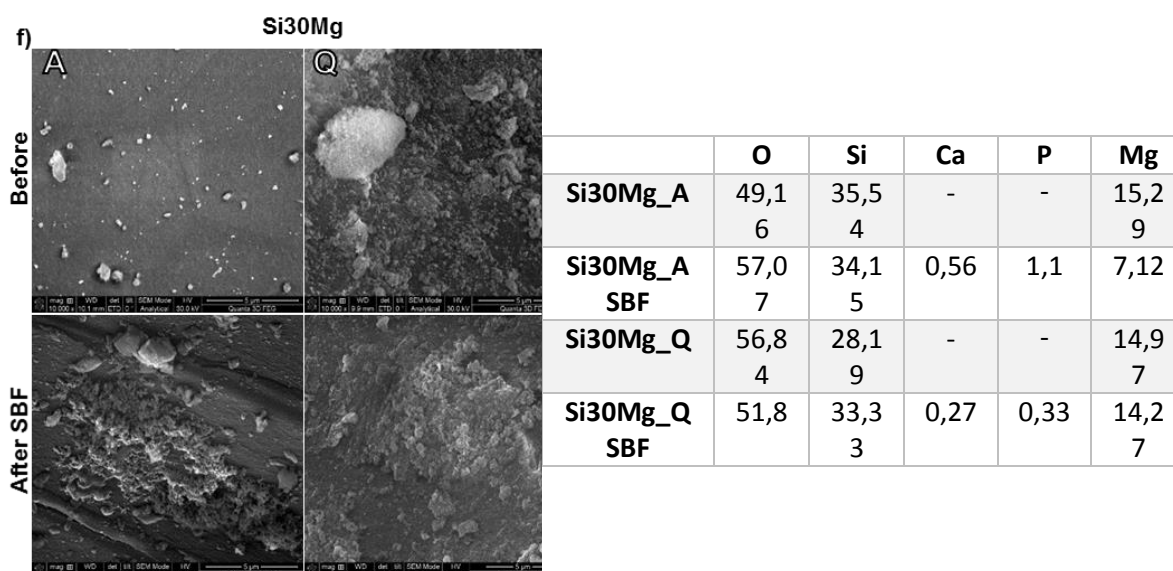


Figura 2.14 Imaginile SEM (coloana stângă) și tabelele EDX (coloana dreaptă) a probelor tratate termic 600 °C timp de 6 ore preparate A și Q înainte și după imersie în SBF. Scala corespunde cu 5 μm.

Probele au diferite morfologii, iar acest lucru depinde de compoziția chimică și calea de preparare a probelor. Sticlele preparate urmând ruta Q au un caracter poros în comparație cu omologii lor preparate prin ruta A. După imersie se poate observa o schimbare la suprafața probei, probele gelate rapid prezintă bioactivitate superioară. Magneziul, împreună cu calciu crește bioactivitatea sub 15% concentrație de MgO. Conținutul de magneziu mai mare de 15% inhibă formarea de hidroxiapatită.

Analizele elementale (Figura 2.14 coloana din dreapta) sprijină bioactivitatea matricelor menționate mai sus, în cazul probelor gelate rapid prin conținutul de fosfor mai ridicat decât la probele catalicate acid.

Majoritatea rezultatelor obținute au fost trimise spre publicare în reviste de specialitate cotate ISI.

2.11 Concluzii

Sticla de siliciu pur, și sticle de silica cu CaO și MgO ca modificador de rețea cu conținut diferit de magneziu au fost sintetizate prin metoda sol-gel catalizată acid și prin gelare rapidă.

Potrivit rezultatelor termice a probelor evaluate cu DTA, o parte din probele preparate: Si_A, Si_Q, Si30Ca_A, Si30Ca_Q, Si30Mg_A și Si30Mg_Q, au fost tratate termic la 400 °C_6h, 600 °C_1h, 600 °C_6h și la 800 °C_1h pentru determinarea temperaturii optime de calcinare. Spectrele FTIR arată că temperatura de 400 °C calcinare s-a dovedit a fi insuficientă pentru eliminarea reziduurilor de nitrați, rezultate sprijinite de TGA unde pierderea de masă

este de ~ 30% din masa totală, dar este mult mai eficientă decât temperatura de 600°C_ 1h. Difractogramele XRD evidențiază că temperatura de tratament de 400 ° C este inadecvată, pe probele SiCa apar cristale de azotat de calciu, în timp ce celelalte probe au o structură predominant amorfă. Temperatura de tratament de 600 °C_6h s-a dovedit a fi cea mai adecvată, pentru că probele astfel obținute nu conțin reziduuri pe bază de nitrat demonstrat cu măsurători DTA și TG, prezintă structuri amorfe confirmată prin XRD, și au o suprafață mai mare demonstrată de măsurători BET și confirmate prin măsurători SEM.

A fost dovedit că metoda Q prin înghețarea rapidă a rețelei permite încorporarea de cantități mari de modificatori ca și oxizii de Ca sau de Mg fără a distruge rețeaua de silice. Calitatea caracteristică a fazelor de apatită și carbonat de calciu au fost evidențiate în rezultatele XRD și măsurătorile de SEM / EDS înregistrate pe toate probele incubate în fluid biologic simulat timp de 8 zile. Nu toate probelor conțin cristale de HA. După imersie, pe suprafața probelor se dezvoltă carbonat de calciu și hidroxiapatită cristalină, cu excepția probelor Si_A, Si_Q, Si30Mg_A, și Si30Mg_Q. Rezultatele de microscopie electronică de baleaj și de analiză elementală subliniază aceste observații. În cazul probelor gelate rapid conținutul de fosfor este mai mare ca și la probele preparate A, metoda prin gelare rapidă sporește bioactivitatea. De asemenea magneziul inhibă formarea de hidroxiapatită peste 15 mol% MgO. Probele care conțin CaO și MgO sub 15% concentrație de MgO sunt mai bioactive, deci proba SiCa10Mg_Q prezintă bioactivitate cea mai ridicată din setul de probe pregătite.

CONCLUZII GENERALE

- Sticlele de siliciu modificate cu oxizi de CaO și MgO (SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-CaO}$, $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ și $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$) au fost preparate cu succes prin metoda sol-gel catalizată acid și prin gelare rapidă.
- Tratamentele de 600°C _6h s-a dovedit a fi cel mai bun, pentru că astfel am obținut probe care nu conțin reziduuri pe bază de nitrat, prezintă structuri amorfe și au o suprafață mare.
- După procesul de stabilizare structurală toate probele preparate prin metoda sol-gel catalizată acid cu adăugare de bază pentru gelare rapidă au structuri amorfe și prezintă porozități mai ridicate decât omologii lor preparați prin metoda A.
- Bioactivitatea probelor testate în fluid biologic simulat este influențată atât prin adăugarea de oxizi de pământuri alcaline cât și de traseul de preparare sol-gel.
- După 8 zile de imersie pe suprafața unor probe se dezvoltă carbonat de calciu cristalin și hidroxiapatită cu excepția probelor Si și Si-Mg. Magneziu inhibă formarea de hidroxiapatită peste 15 mol% MgO. Probele care conțin CaO și MgO sunt mult mai bioactive sub 15% concentrație de MgO, astfel încât conținutul în mol de 10% de MgO preparat prin calea gelării rapide de sol-gel din setul de probe preparate prezintă cea mai mare bioactivitatea.
- Bioactivitatea probelor a fost demonstrată de proprietatea de auto-asamblare a fazei de apatită după imersare în FBS timp de 14 zile dovedită de rezultatele DRX și FTIR și suportată de analizele SEM și EDX.
- Cea mai bioactivă probă din cele investigate este proba preparată prin metoda sol-gelcatalizată acid cu adăugare de bază care conține atât calciu cât și magneziu.
- Oxidul de magneziu a fost demonstrat prin a îmbunătăți bioactivitatea sticlelor dacă acestea sunt preparate prin metoda sol-gel catalizat acid cu adăugare de bază, și de a inhiba această proprietate, în cazul preparării catalizat acid.

REFERINȚE ALESE

1. El-Gohary, M. I., et al. "Influence of composition on the in-vitro bioactivity of bioglass prepared by a quick alkali-mediated sol-gel method,"," Nature and Science 11.3 (2013): 26.
2. Balamurugan, A., et al. "Synthesis and characterisation of sol gel derived bioactive glass for biomedical applications." Materials Letters 60.29 (2006): 3752-3757.
3. Sepulveda, P., J. R. Jones, and L. L. Hench. "In vitro dissolution of melt-derived 45S5 and sol-gel derived 58S bioactive glasses." Journal of Biomedical materials research 61.2 (2002): 301-311.
4. Ma, J., et al. "In vitro degradability and bioactivity of mesoporous CaO-MgO-P2O5-SiO2 glasses synthesized by sol-gel method." Journal of sol-gel science and technology 54.1 (2010): 69-76.
5. Watts, S. J., et al. "Influence of magnesia on the structure and properties of bioactive glasses." Journal of Non-Crystalline Solids 356.9 (2010): 517-524.
6. Hesarak, Saeed, Mojgan Safari, and Mohammad Ali Shokrgozar. "Composite bone substitute materials based on β -tricalcium phosphate and magnesium-containing sol-gel derived bioactive glass." Journal of Materials Science: Materials in Medicine 20.10 (2009): 2011-2017.
7. Staiger, Mark P., et al. "Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review." Biomaterials 27.9 (2006): 1728-1734.
8. Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (Eds.). (1990). Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Gulf Professional Publishing.
9. Luz, Gisela M., and João F. Mano. "Preparation and characterization of bioactive glass nanoparticles prepared by sol-gel for biomedical applications." Nanotechnology 22.49 (2011): 494014.
10. Jones, W. M., and D. B. Fischbach. "Novel processing of silica hydrosols and gels." Journal of non-crystalline solids 101.1 (1988): 123-126.
11. Liu, X. Y., Ding, C. X., & Chu, P. K. (2005). Comparison in In Vitro Evaluation of Wollastonite and Dicalcium Silicate Coatings. Key Engineering Materials, 288, 359-362.
12. Innocenzi, P. (2003). Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectral-microstructure overview. Journal of Non-Crystalline Solids, 316(2), 309-319.
13. Kalampounias, A. G. (2011). IR and Raman spectroscopic studies of sol-gel derived alkaline-earth silicate glasses. Bulletin of Materials Science, 34(2), 299-303.
14. Lange, P. (1989). Evidence for disorder-induced vibrational mode coupling in thin amorphous SiO2 films. Journal of applied physics, 66(1), 201-204.
15. Serra, J., Gonzalez, P., Liste, S., Chiussi, S., Leon, B., Pérez-Amor, M., Ylänen, H. O., & Hupa, M. (2002) Influence of the non-bridging oxygen groups on the bioactivity of silicate glasses. J. Mater. Sci. - Mater. Med. 13(12), 1221-1225.

16. Watts, S. J., Hill, R. G., O'Donnell, M. D., & Law, R. V. (2010). Influence of magnesia on the structure and properties of bioactive glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(9), 517-524.
17. McMillan, P. W. (1979). *Glass Ceramics*, Academic Press, London.
18. Ma, J., Chen, C. Z., Wang, D. G., & Hu, J. H. (2011). Synthesis, characterization and in vitro bioactivity of magnesium-doped sol-gel glass and glass-ceramics. *Ceramics International*, 37(5), 1637-1644.
19. Kokubo, T. (Ed.). (2008). *Bioceramics and their clinical applications*. Elsevier.
20. Riti, P. I., Vulpoi, A., Ponta, O., & Simon, V. (2014). The effect of synthesis route and magnesium addition on structure and bioactivity of sol-gel derived calcium-silicate glasses. *Ceramics International*, 40(9), 14741-14748.
21. Xia, W., & Chang, J. (2007). Preparation and characterization of nano-bioactive-glasses (NBG) by a quick alkali-mediated sol-gel method. *Materials letters*, 61(14), 3251-3253.
22. López-Noriega, A., Arcos, D., Izquierdo-Barba, I., Sakamoto, Y., Terasaki, O., & Vallet-Regí, M. (2006). Ordered mesoporous bioactive glasses for bone tissue regeneration. *Chemistry of materials*, 18(13), 3137-3144.
23. Saravanapavan, P., & Hench, L. L. (2003). Mesoporous calcium silicate glasses. I. Synthesis. *Journal of non-crystalline solids*, 318(1), 1-13.
24. Chrissanthopoulos, A., Bouropoulos, N., & Yannopoulos, S. N. (2008). Vibrational spectroscopic and computational studies of sol-gel derived CaO-MgO-SiO₂ binary and ternary bioactive glasses. *Vibrational Spectroscopy*, 48(1), 118-125.
25. De Leeuw, S. W., & Thorpe, M. F. (1986). Coulomb Splittings in Glasses. *Physical Review Letters*, 56(20), 2228.
26. Valliant, E. M., Turdean-Ionescu, C. A., Hanna, J. V., Smith, M. E., & Jones, J. R. (2012). Role of pH and temperature on silica network formation and calcium incorporation into sol-gel derived bioactive glasses. *Journal of Materials Chemistry*, 22(4), 1613-1619.
27. Serra, J., Gonzalez, P., Liste, S., Chiussi, S., Leon, B., Pérez-Amor, M., & Hupa, M. (2002). Influence of the non-bridging oxygen groups on the bioactivity of silicate glasses. *Journal of Materials science: Materials in medicine*, 13(12), 1221-1225.
28. Luz, G. M., & Mano, J. F. (2011). Preparation and characterization of bioactive glass nanoparticles prepared by sol-gel for biomedical applications. *Nanotechnology*, 22(49), 494014.
29. Bansal, N. P. (1988). Sol-Gel Synthesis of Magnesium Oxide-Silicon Dioxide Glass Compositions. *Journal of the American Ceramic Society*, 71(8), 666-672.
30. Nico, A. J. M., Ellen, N. M., & Matthijn, R. J. (2007). Calcium carbonate thin films as biomaterial coatings using DNA as crystallization inhibitor. *CrystEngComm*, 9(12), 1209-1214.

MULȚUMIRI

În primul rând, aş dori să le mulţumesc tuturor profesorilor de la Facultatea de Fizică a Universităţii Babeş-Bolyai, care mi-au împărtăşit cunoştinţele lor încă din primii mei ani de studii.

Aş dori să-mi exprim recunoştinţa cea mai profundă coordonatorului ştiinţific a tezei mele de doctorat, Prof.dr. Viorica SIMON, şi pentru privilegiul de a lucra în grupul ei de cercetare. Înţelegerea ei, luarea în considerare, sprijinul şi îndrumarea au oferit baza acestei teze.

În continuare vreau să le mulţumesc tuturor colegilor mei de la Institutul de Cercetare Interdisciplinara pe Bio-Nano-Ştiinţe, Babeş-Bolyai, pentru sprijinul lor şi discuţiile utile, în special doamnei Dr. Adriana VULPOI pentru sfaturile ei, criticile constructive şi pentru mentorat în anii de doctorat.

Aş dori să-mi exprim dragostea şi recunoştinţa faţă de părinţii mei, sora mea şi soţul meu pentru înţelegerea, răbdarea şi sprijinul permanent, care mi-au furnizat inspiraţie şi energie în toţi aceşti ani.

În final îmi exprim recunoştinţa faţă de sprijinul financiar oferit de programele co-finanţat de Programul Operaţional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane, Contract **POS DRU / 159 / 1.5 / S / 132400.**